

ÉTUDE PHARMACO-CHIMIQUE
DU
PLÂTRE CHIRURGICAL



Digitized by the Internet Archive
in 2026

ÉTUDE PHARMACO-CHIMIQUE

N° 96

DU

PLATRE CHIRURGICAL

THÈSE

Présentée et publiquement soutenue devant l'Ecole supérieure de Pharmacie de Montpellier

Le 13 Avril 1916

PAR

ETIENNE CANALS

ANCIEN INTERNE DES HOPITAUX (concours 1911)

LAURÉAT DE L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE

1^{er} Prix, médaille d'argent (concours 1911)

1^{er} Prix, médaille d'argent (concours 1912)

LAURÉAT DE L'UNIVERSITÉ

Prix des Amis de l'Université (concours 1912)

Prix de la Ville de Montpellier (1912)

Premier prix de chimie, (prix Jean Diacon, 1914)

PRÉPARATEUR DE LA CHAIRE DE PHARMACIE

A L'ÉCOLE SUPÉRIEURE DE PHARMACIE DE MONTPELLIER

Pour obtenir le Diplôme de Docteur de l'Université de Montpellier (Mention Pharmacie)

JURY : { MM. JADIN, *Professeur, Président.*
IMBERT, *Professeur.*
ASTRUC, *Professeur adjoint.*

MONTPELLIER

IMPRIMERIE FIRMIN ET MONTANE

Rue Ferdinand-Fabre et Quai du Verdanson

1916



École Supérieure de Pharmacie de Montpellier

ADMINISTRATION

MM. G. MASSOL (I. P. ☉)	<i>Directeur.</i>
F. JADIN (I. P. ☉)	<i>Assesseur.</i>
E. IZARD (I. P. ☉)	<i>Secrétaire.</i>
H. GOT (I. P. ☉)	<i>Secrétaire honoraire.</i>

PROFESSEURS

MM. L. COURCHET (I. P. ☉)	{ <i>Histoire naturelle des médicaments. Botanique.</i>
G. MASSOL (I. P. ☉)	<i>Physique.</i>
C. ASTRE (I. P. ☉)	<i>Chimie générale.</i>
N.	<i>Matière médicale.</i>
F. JADIN (I. P. ☉)	<i>Pharmacie.</i>
H. IMBERT (I. P. ☉)	<i>Chimie analyt. et Toxicologie</i>
H. FONZES-DIACON (I. P. ☉)	<i>Chimie minérale.</i>

PROFESSEUR ADJOINT

M. A. ASTRUC (I. P. ☉)	{ <i>Pharmacie galénique.</i> <i>Toxicologie.</i>
----------------------------------	--

CHARGÉS DE COURS

MM. L. GAUCHER (I. P. ☉)	{ <i>Botanique cryptogamique.</i> <i>Microbiologie.</i>
P. J. TARBOURIECH (I. P. ☉)	{ <i>Chimie biologique.</i> <i>Chimie organique.</i>
M.-A. FAUCON (A. ☉)	<i>Hydrologie.</i>
A. JUILLET (A. ☉)	<i>Zoologie.</i>

AGRÉGÉS

MM. L. GAUCHER (I. P. ☉)
P.-J. TARBOURIECH (I. P. ☉)
A. JUILLET (A. ☉)
M. A. FAUCON (A. ☉)

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. M.-A. FAUCON (A. ☉)	<i>Physique.</i>
A. JUILLET (A. ☉)	<i>Histoire naturelle.</i>
FARRÉ (A. ☉)	<i>Chimie et Pharmacie.</i>

NOTA. — L'École de Pharmacie n'accepte la responsabilité d'aucune des opinions émises par les candidats dans les Thèses ou Synthèses qui lui sont présentées.

A MON PÈRE ET A MA MÈRE

Faible témoignage de profonde affection

E. CANALS.

A MES CHERS MAITRES

MM. LES PROFESSEURS JADIN ET ASTRUC

LAURÉATS DE L'INSTITUT

*Que j'unis dans une même pensée de gratitude
et de grande admiration.*

E. CANALS.

A MONSIEUR LE PROFESSEUR IMBERT

Hommage respectueux.

E. CANALS.

ÉTUDE PHARMACO-CHIMIQUE

DU

PLÂTRE CHIRURGICAL

INTRODUCTION

Les matériaux de construction sont presque aussi indispensables à l'homme que les aliments ; pourtant, il n'est pas de produits aussi délaissés par les hommes de science.

Si les traités d'analyse des matières alimentaires prennent une large place dans la bibliothèque du chimiste, les livres traitant de l'analyse des chaux, plâtres ou ciments y sont rares. Et même, lorsqu'ils existent, l'analyse chimique y est presque totalement sacrifiée ; des essais approximatifs, des manipulations grossières y sont seulement indiqués.

Cette constatation, Cavazzi la faisait dans la *Gazette chimique italienne*, en 1913, à propos du gypse et du plâtre, et peu avant lui, Leduc et Chenu l'écrivaient dans la préface de leur excellent ouvrage : *Chaux, Ciments, Plâtres*.

On ne comprend pas, en effet, l'abandon presque complet dans lequel on a laissé l'étude de ces matériaux.

Faut-il en attribuer la cause à leur abondance même qui les rend vulgaires, considérerait-on leur étude comme trop utilitaire pour être entreprise dans les laboratoires de science ? Notons pourtant qu'il y a déjà quelques années, des Le Châtelier, des Candlot, des Féret ont donné une impulsion scientifique à cette branche de notre activité nationale. Le plâtre semble avoir été le moins abandonné et il est, en réalité, celui qui a été l'objet d'un plus grand nombre d'études. Il nous faut dire que c'est surtout l'étude du So^4Ca , produit chimique qui a préoccupé les esprits curieux ; le plâtre a bénéficié de ces recherches.

Cependant, la prise du plâtre a été tout particulièrement étudiée. Déjà Lavoisier, en 1765, disait que « si l'on enlève par le feu au gypse son eau d'hydratation, il la reprend avec avidité lorsqu'on le gâche avec de l'eau ; il se fait une cristallisation subite et irrégulière et les petits cristaux qui se forment se confondent les uns avec les autres. Il en résulte une masse très dure. » Landrin, Van T'Hoff, Cloez, de Forcrand ont, par la suite, repris, complété cette question, et l'on admet aujourd'hui avec Le Châtelier, dans la prise du gypse cuit, les trois temps : dissolution, sursaturation, prise en masse de la solution sursaturée.

Dans ce travail, je veux simplement reprendre, développer et compléter quelques points de la prise du plâtre, telle que l'ont conçue et ébauchée Astruc et Juillet, dans un article paru, en janvier 1914, dans le *Journal de Pharmacie et de Chimie*. Aussi, apporterai-je une légère contribution à l'analyse chimique des plâtres commerciaux et surtout j'examinerai quelques moyens d'activer ou de retarder leur prise. Je donnerai ensuite, un essai d'explication du mécanisme de la rapidité ou du retard apporté dans la prise par les catalyseurs chimiques.

Je ne dois pas seulement l'idée de ce travail à mon maître M. le professeur Astruc, mais encore les multiples conseils qu'il n'a cessé de me prodiguer au cours de cette étude, ce qui m'a permis de la mener à bien. Je ne puis prononcer le nom de M. le professeur Astruc sans le précéder et lui réunir celui de mon cher et vénéré maître M. le professeur Jadin. Si l'un a essayé de me donner une partie de son activité et de son remarquable talent opératoire, je suis redevable à l'autre d'un certain éclectisme scientifique. Six années se sont écoulées depuis mon entrée au Laboratoire de pharmacie ; pas un seul jour leur réconfortante bonté pour moi ne s'est démentie. Je ne l'oublierai pas. D'ailleurs, tous deux savent mon affection à leur égard.

Je dois adresser à M. Imbert tous mes remerciements d'avoir bien voulu accepter de faire partie du jury de ma thèse, et, aussi, de la façon bienveillante avec laquelle il m'a toujours reçu dans son laboratoire.

Voici l'exposé du plan suivi dans mon travail :

PREMIÈRE PARTIE. — *Quelques points d'analyse chimique du plâtre.*

CHAPITRE PREMIER. — *Exposé de la question.*

CHAPITRE II. — *Recherches analytiques*

Eau hygroscopique
du plâtre.
Eau totale du plâtre
Les sulfates de Mg
et Na du plâtre.
Carbonates et sulfu-
res du plâtre.

DEUXIÈME PARTIE. — *Prise du plâtre.*

CHAPITRE PREMIER. — *Historique de la prise du plâtre.*

CHAPITRE II. — *Recherches personnelles sur quelques moyens de modifier la durée de la prise du plâtre.*

- | | | |
|---|---|--|
| A. — Moyens
mécaniques
et physiques | { | 1° Action de la quantité
d'eau de gâchage |
| | | 2° Action de la durée
du gâchage. |
| | | 3° Action de la tempé-
rature ambiante. |
| | | 4° Action de la tempé-
rature de cuisson et
degré d'hydratation. |
| B. — Moyens
chimiques. | { | 1° Action des impuretés
chimiques du plâtre. |
| | | 2° Agents accélérateurs. |
| | | 3° Agents retardateurs. |

TROISIÈME PARTIE. — *Essai d'explication de l'accélération ou du retard apporté par les catalyseurs à la durée de la prise du plâtre.*

CONCLUSIONS.

PREMIÈRE PARTIE

QUELQUES POINTS D'ANALYSE CHIMIQUE DU PLÂTRE

CHAPITRE PREMIER

On ne saurait mieux faire pour poser l'état actuel de la question que de citer un passage d'un article récent de Cavazzi. Cet auteur, parlant de l'abandon presque complet ou du moins du peu d'importance que l'on attache à la recherche de méthodes *sûres* pour l'essai chimique du gypse et du plâtre, écrit : « Certes, tout ce que l'on a fait jusqu'à aujourd'hui à ce propos *est très réduit* pour pouvoir résoudre toutes les questions que l'on pose au chimiste, au fabricant et au constructeur. » Et, en effet, on ne trouve dans des ouvrages, même excellents, comme ceux de Leduc et Chenu, que la recherche et le dosage, dans le plâtre, de l'acide sulfurique, de la chaux, de l'eau d'hydratation et de quelques hydrates de SO^4Ca . Ils donnent, il est vrai, les moyens de dosage de SiO^2 , Fe^2O^3 , Al^2O^3 , MgO et CO^2 au chapitre du gypse, moyens que l'on peut appliquer au plâtre, mais le silence absolu est observé sur des questions intéressantes telles que : la quantité de

plâtre réellement actif dans la prise du plâtre, eau absorbée, SO^4Ca total, etc.

Pour ma part, ayant surtout en vue l'étude du plâtre *chirurgical*, je ne m'occuperai dans cette question d'analyse chimique que de la recherche et le dosage dans le plâtre de composés apportant une action activante ou retardatrice dans sa prise. J'ai examiné dans ce but les points suivants :

1° Dosage de l'eau hygroscopique ; 2° dosage de l'eau totale, car nous verrons que la teneur en eau est en relation avec la durée de la solidification de la masse ; 3° recherche et dosage des sulfates de magnésie et de soude, parce que ces corps sont des agents accélérateurs de la prise ; 4° recherche et dosage des sulfures et carbonates qui, au contraire, sont des retardateurs

CHAPITRE II

RECHERCHES ANALYTIQUES

1° DOSAGE DE L'EAU HYGROSCOPIQUE

Le plâtre est obtenu par cuisson de la pierre à plâtre ou gypse $\text{SO}^4\text{Ca} \cdot 2\text{H}^2\text{O}$. Ce minéral perd la totalité ou la presque totalité de son eau selon le degré de température et la durée de la cuisson employés par le fabricant. D'après Van T'Hoff, la déshydration serait complète à 107° ; pour Lacroix à 145° ; Cloez est de l'avis de ce dernier. Quoi qu'il en soit, ces températures sont en général atteintes et même dépassées dans l'industrie ; aussi considère-t-on que le plâtre au sortir des fours est anhydre. Abandonné à l'air, il absorbe rapidement une quantité d'eau assez considérable, tendant d'après Cloez vers la limite 8 p. 100. Ce pourcentage est supérieur à 6 gr. 20 p. 100, quantité d'eau contenue dans le semi-hydrate $\text{SO}^4\text{Ca}^{1/2}\text{H}^2\text{O}$, constituant principal du plâtre commercial ; donc, ce plâtre possède en plus de son eau de constitution de l'eau que nous appellerons avec Cavazzi *hygroscopique* ou encore *de carrière*.

D'ailleurs Leduc et Chenu écrivent dans leur ouvrage : « L'analyse élémentaire du plâtre est effectuée sur le produit séché à 50° pendant trois heures. »

C'est évidemment reconnaître que le plâtre peut posséder de l'eau hygroscopique et en donner un moyen de dosage.

J'avais entrepris déjà, en 1913, toute une série d'expériences à ce sujet; je n'ai pu en publier les résultats qu'en mars 1915, à cause de la guerre. Je signale ce fait, parce que j'avais obtenu des résultats qui m'ont permis de donner un moyen de dosage de l'eau hygroscopique identique à celui que l'on pourrait tirer de l'observation, citée plus haut, de Leduc et Chenu, avant que leur ouvrage, paru en librairie en 1913, ne fût entre mes mains.

Au début de mes recherches, un seul auteur, à ma connaissance du moins, s'était occupé de cette eau hygroscopique du plâtre: c'est Cavazzi dans ses *Observations et Propositions chimiques relatives aux essais chimiques du gypse et du plâtre*. Traitant d'abord de l'eau hygroscopique du gypse, il critique la méthode de Jagnaux qui, dit-il, lui enlève non seulement l'eau hygroscopique, mais encore les trois quarts de l'eau de cristallisation. Aussi propose-t-il l'essai suivant: « Pulvériser finement la pierre à plâtre, en peser 5 ou 10 grammes dans une capsule sous une cloche à vide et à SO^4H^2 , jusqu'à ce que deux pesées successives faites à peu de distance soient identiques. »

Etudiant ensuite l'eau hygroscopique dans le plâtre, il conseille d'employer la même méthode. J'ai appliqué ce procédé à quelques plâtres destinés à l'usage chirurgical. Voici des résultats pour un d'entre eux :

Au bout de 24 heures de vide 100 gr. de plâtre ont perdu 0 gr. 80 H^2O

—	48	—	—	—	0 gr. 90	—
	4	jours	—	—	0 gr. 94	—
—	5	—	—	—	1 gr. 16	—
—	6	—	—	—	1 gr. 16	—

Il m'a donc fallu *cinq* jours pour obtenir le résultat exact.

J'ai pensé alors mettre le plâtre dans une boîte de Pétri plutôt que dans une capsule pour qu'il présentât une plus grande surface de dessiccation et hâter ainsi la fin de l'opération.

Opérant identiquement avec cinq grammes de plâtre mis dans une capsule en porcelaine à fond rond ayant 7 cm. de diamètre d'ouverture et avec cinq grammes du même échantillon mis dans une boîte de Pétri ordinaire à 9 cm. de diamètre, ouverte, j'ai pu noter, ce qui était prévu, qu'avec la boîte de Pétri, présentant une surface plus grande, on obtenait plus rapidement le résultat demandé. C'est ainsi qu'au bout de vingt-quatre heures de vide sans arrêt, 5 grammes d'un plâtre chirurgical ont cédé 0 gr. 90 pour cent d'eau avec la boîte de Pétri et seulement 0 gr. 80 pour cent avec la capsule.

Notons, en passant, un autre avantage de la boîte de Pétri, c'est que, pendant la pesée, on peut fermer la dite boîte à l'aide de son couvercle. On met ainsi le plâtre à l'abri de l'humidité atmosphérique, laquelle peut fausser les résultats. Nous verrons tout à l'heure que cette absorption de l'humidité atmosphérique n'est pas négligeable.

Le détermination de l'eau hygroscopique, comme il vient d'être décrit, reste néanmoins un procédé délicat, car il faut avoir soin, lorsqu'on veut enlever le plâtre pour le peser, de ne faire rentrer dans la cloche à vide que de l'air, bien sec, et surtout un procédé long, puisqu'avec des plâtres presque purs, nous avons dû prolonger le vide pendant quatre à cinq jours pour obtenir deux pesées successives identiques. Aussi ai-je pensé à me servir de la chaleur.

J'ai opéré en même temps, avec le même plâtre, dans le vide, et avec différentes étuves, à température constante, réglées au préalable à 100° (méthode Jagnaux pour le gypse), 60° et 50°.

Pesant de temps en temps les différentes capsules jusqu'à poids constant, j'ai obtenu les résultats suivants :

TEMPS	PERTE EN EAU			
	VIDE	50°	60°	100°
1/2 heure après	»	»	»	1 gr. 32 %
1 heure —	»	0 gr. 90 %	1 gr. %	3 gr. 40 %
2 heures —	»	1 gr. 20 %	1 gr. 20 %	3 gr. 30 %
7 heures —	»	1 gr. 20 %	1 gr. 20 %	5 gr. 80 %
24 heures —	0 gr. 80 %	1 gr. 20 %	1 gr. 20 %	»
5 jours —	1 gr. 16 %	»	»	»
6 jours —	1 gr. 16 %	»	»	»

On voit que la température la plus convenable est celle de 50° qui permet en *deux heures* d'obtenir la quantité d'eau hygroscopique. On remarquera également que Cavazzi avait raison de critiquer la méthode Jagnaux pour le gypse, car, même pour le plâtre, elle fait perdre à celui-ci et son eau de carrière et une partie de son eau de constitution.

En résumé, l'eau hygroscopique, qui peut exister dans les plâtres, peut être dosée facilement de la façon suivante :

« Peser cinq grammes de plâtre, finement pulvérisé, dans une boîte de Pétri tarée ; porter à l'étuve réglée à 50° ; au bout de *deux heures* retirer, en ayant soin de recouvrir le plâtre avec le couvercle de la boîte de Pétri, dans l'étuve même. Porter à l'exsiccateur et laisser refroidir. Peser rapidement. La différence de poids

donne la quantité d'eau hygroscopique contenue dans cinq grammes de plâtre, résultat que l'on multiplie par 20 pour avoir le pourcentage. »

Cette méthode présente, à mon avis, plusieurs avantages :

1° *Elle est rapide.* — Il suffit en effet, de deux heures d'étuve au lieu de cinq jours, comme dans la méthode de Cavazzi, pour obtenir le résultat.

2° *Elle est exacte.* — Elle donne le même pourcentage que le vide et n'enlève pas au plâtre de l'eau de constitution comme dans la méthode de Jagnaux, puisque, même vingt-quatre heures après, le résultat est le même.

3° *Elle évite les erreurs de la pesée rapidement faite.* — Avec le couvercle de la boîte de Pétri, on met le plâtre à l'abri de l'humidité atmosphérique pendant la pesée.

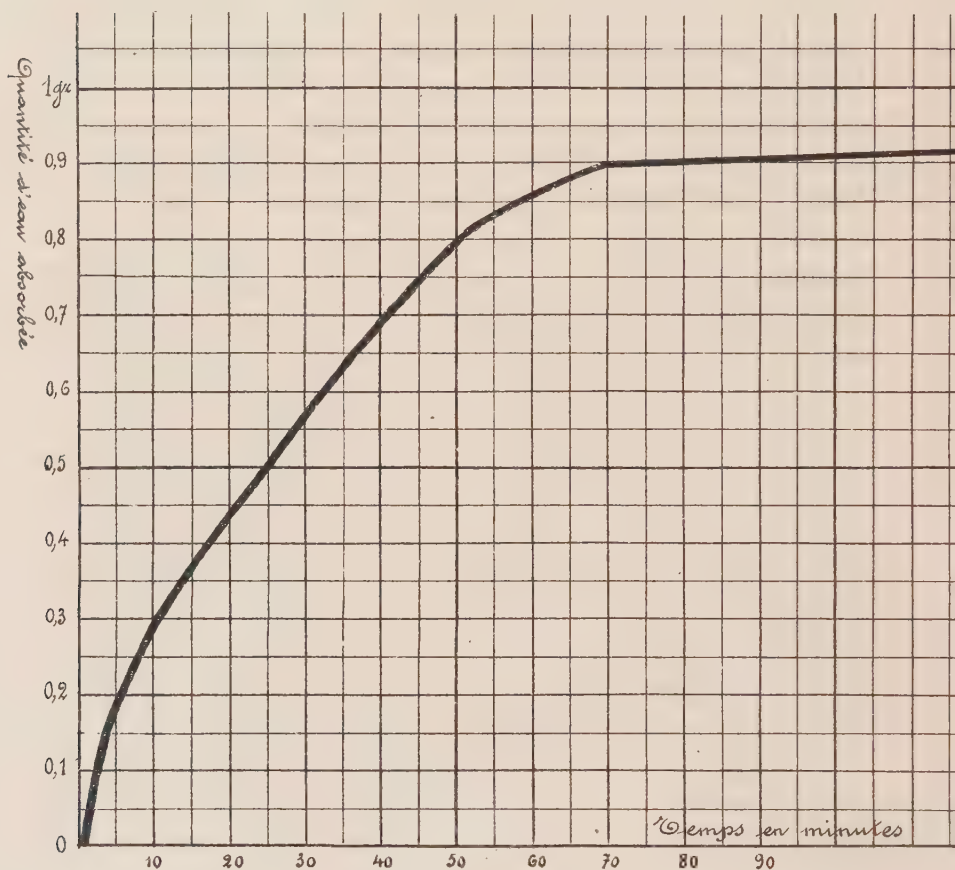
L'absorption de cette humidité n'est pas négligeable. En effet, un plâtre soumis au vide, ayant perdu 0 gr. 94 pour 100 d'eau, a été abandonné, à l'abri des poussières, dans le laboratoire.

Au bout de :

10 minutes il	reprit	0 gr. 30	pour 100 d'eau
20 —	—	0 gr. 43	—
30 —	—	0 gr. 56	—
40 —	—	0 gr. 68	—
50 —	—	0 gr. 80	—
60 —	—	0 gr. 86	—
70 —	—	0 gr. 90	—
90 —	—	0 gr. 90	—
24 heures	—	0 gr. 94	—

Si on trace la courbe de la reprise de l'humidité atmosphérique, en portant en abscisses les temps en minutes et en ordonnées la quantité pour cent d'eau absorbée, on pourra mieux se rendre compte de l'import-

tance qu'il y a à mettre le plâtre desséché à l'abri de l'air si l'on tient à une pesée rigoureuse.



On voit que, pendant les dix premières minutes, l'absorption de l'humidité est très rapide, le plâtre reprend en effet un tiers de la quantité totale. Or, c'est pendant ce temps-là que l'on effectue la pesée ; il était donc prudent de soustraire le plâtre du contact de l'air.

On peut constater, en outre, que, pendant la première heure, sauf pour les dix minutes du début, l'absorption

est presque proportionnelle au temps ; le point figuratif décrit sensiblement une ligne droite.

Enfin, on ne saurait trop recommander d'utiliser une balance à cage, tenue bien fermée et dans laquelle on a laissé séjourner au préalable différents flacons à CaCl^2 desséché. Ces précautions ne sont pas exagérées, car j'ai pu constater, au cours de mes pesées, le fait suivant : 5 grammes de plâtre, ayant perdu au vide 1 gr. 16 pour cent d'eau, mis dans une balance tenue fermée et renfermant *un flacon à CaCl^2 , mais qui avait déjà absorbé une certaine quantité d'humidité*, ont pris, au bout de dix minutes, 0 gr. 017 d'eau, ce qui donne un pourcentage de 0 gr. 34.

Ce résultat se passe de commentaires.

2° DOSAGE DE L'EAU TOTALE

Après l'eau hygroscopique, Cavazzi, dans son mémoire, donne le moyen de doser l'eau totale du gypse et du plâtre. Voici, comment cet auteur conseillé d'opérer : « Introduire dans un matras conique taré 5 grammes de gypse ou de plâtre. Tenir le récipient immergé dans un bain à l'huile pendant une heure à 150° , afin d'évaporer l'eau hygroscopique et presque toute l'eau de cristallisation. Appliquer au matras un bouchon à deux trous, portant deux tubes pour faire passer dans le récipient un très petit courant d'air, et puis continuer le réchauffement pendant une heure, après avoir porté le bain à 300° . Alors on suspend le réchauffement, on nettoie avec précaution l'extérieur du matras. On dessèche et on pèse. La perte du poids fait connaître la quantité totale d'eau existant dans cinq grammes de gypse ou de plâtre. »

Leduc et Chenu indiquent : « Pour obtenir la proportion d'eau combinée dans le plâtre à l'état de demi-hydrate et de double hydrate, on pèse deux grammes de plâtre à essayer, préalablement séché à 60°, dans un petit creuset. Ce petit creuset taré et contenant la matière est placé dans un autre creuset en porcelaine de volume convenable, et les deux creusets sont chauffés ensemble sur un bec Bunsen, de façon à porter au rouge le creuset enveloppant. De cette façon, on évite toujours un chauffage trop intense. La perte de poids, multiplié par 50, constitue l'eau combinée à ajouter à la proportion trouvée de SO^4Ca . »

Le Châtelier, par la mesure des tensions de dissociation des hydrates que forme le gypse, a montré qu'à 155° ce sel perd exactement un et demi pour 100 d'eau et à 193° 2 pour 100.

Cloez déshydrate complètement le gypse à l'étuve à 145° pendant quatre heures.

Lacroix a obtenu du SO^4Ca anhydre cristallisé en chauffant du gypse d'Auteuil entre 125° et 145°.

Pour Shenstone et Cundall, le gypse se déshydrate complètement dès 70°, si on prolonge l'expérience pendant quarante-huit heures environ. Appliquer une quelconque de ces méthodes au plâtre n'eût pas correspondu au désir d'avoir des méthodes d'analyse rapides tout en restant précises.

Celles de Leduc et de Cavazzi permettent d'opérer assez rapidement ; mais la facilité avec laquelle le plâtre, simplement soumis au vide, absorbait l'humidité atmosphérique, m'a incité à ne pas suivre cette méthode à la lettre, sûr que le plâtre anhydre, au contact avec l'air, absorberait trop rapidement l'humidité de l'air pour permettre même une pesée. D'ailleurs, Pahilitzine, Cloez

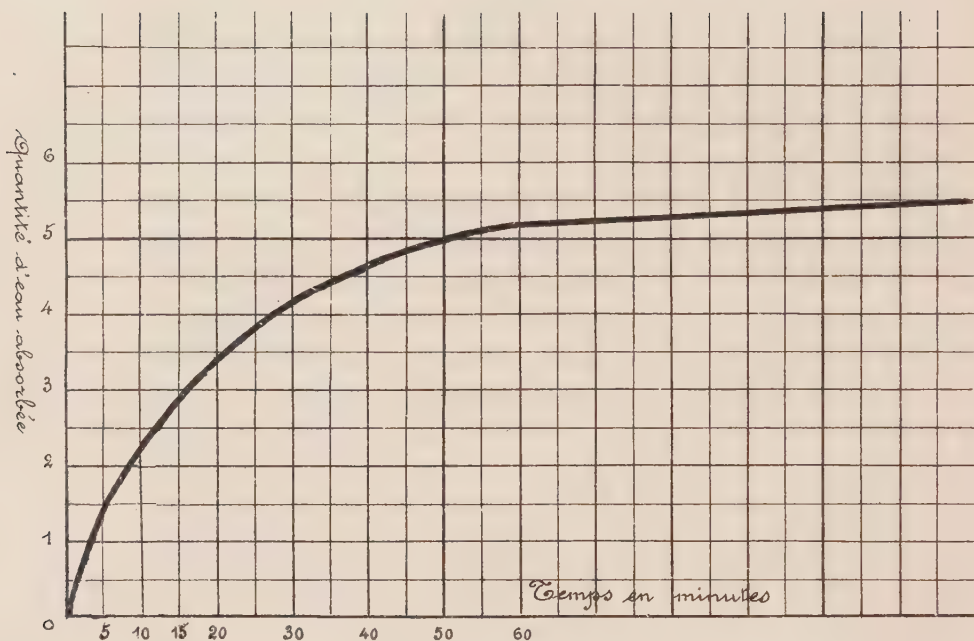
reconnaissent que la pesée devient de plus en plus difficile à mesure que la déshydratation est plus complète. J'ai voulu moi-même examiner la reprise de l'humidité par un plâtre ayant perdu sa presque totalité d'eau d'hydratation, tout comme j'avais opéré avec un plâtre soumis au vide pour l'eau hygroscopique.

Cinq grammes de plâtre soumis à l'étuve portée à la température de 165° pendant deux heures perdirent 0 gr. 323 d' H^2O , ce qui donne un pourcentage de 6 gr. 46. Laissant ce plâtre dans le laboratoire, à l'abri des poussières (temps assez sec, la température du laboratoire étant de 15 à 16°), il reprit en :

5 minutes.	1 gr. 46 pour 100 d'eau	
10 —	2 gr. 26	—
15 —	2 gr. 86	—
20 —	3 gr. 36	—
25 —	3 gr. 86	—
30 —	4 gr. 12	—
40 —	4 gr. 62	—
50 —	4 gr. 96	—
60 —	5 gr. 26	—
24 heures	6 gr. 06	—
48 —	6 gr. 06	—

Mettant alors ce plâtre dans une atmosphère humide, le plâtre reprit en vingt-quatre heures son poids primitif.

Si on trace la courbe d'hydratation comme pour l'eau hygroscopique, on peut constater qu'au début de l'exposition à l'air, l'hydratation est très rapide.



Il est donc, ici, indispensable de mettre le plâtre déshydraté *complètement* à l'abri de l'humidité atmosphérique. La boîte de Pétri, utilisée pour l'eau hygroscopique, ne saurait convenir ; je me suis servi avantageusement d'un flacon d'Erlenmeyer pouvant être obturé par un bouchon en liège. En effet, opérant identiquement avec cinq grammes de plâtre mis dans un Erlenmeyer et cinq grammes du même plâtre dans une boîte de Pétri, chauffés ensemble dans une étuve à 145° pendant deux heures, j'ai obtenu :

7 gr. 32 pour cent de perte en eau avec l'échantillon dans le flacon d'Erlenmeyer.

6 gr. 30 pour cent de perte en eau avec la boîte de Pétri.

Voici, dès lors, comment j'ai opéré :

Cinq grammes de plâtre, finement pulvérisés, sont pesés

dans une fiole conique d'Erlenmeyer à base large et à ouverture obturable par un bouchon en liège. On porte au bain de sable et on a soin de recouvrir de sable le flacon jusqu'au col. On chauffe doucement d'abord jusqu'à 150°, on porte alors rapidement à 300° et l'on maintient cette température pendant une heure en réglant le feu. A ce moment, on bouche hermétiquement le flacon à l'aide du bouchon en liège, on retire du sable, on frotte avec un linge propre et on porte dans une cage à dessiccation. Au bout de quelques minutes, le flacon est froid. Dans la cage à dessiccation même, on débouche le flacon pour faire pénétrer de l'air. On rebouche vivement et on pèse. La différence de poids donne, en la multipliant par 20, la quantité d'eau totale contenue dans 100 grammes de plâtre.

Cette méthode m'a paru présenter plusieurs avantages. Tout d'abord on met le plâtre déshydraté *complètement* à l'abri de l'humidité atmosphérique ; puis, en utilisant le bain de sable, on supprime l'odeur désagréable que dégage tout bain d'huile porté à haute température pendant un certain temps ; enfin, il est plus facile de nettoyer le ballon qui est resté pendant quelque temps dans un bain de sable que dans un bain d'huile. Appliquant ce procédé à quelques plâtres de même origine et d'origine différente, j'ai obtenu les résultats suivants :

PLÂTRES DE MÊME ORIGINE :

1° Roquevaire (Bouches-du-Rhône)

Plâtre à mouler	6 gr. 70 p. 100 H ² O
Plâtre blanc	6 gr. 52 —
Plâtre gris	6 gr. 20 —
Plâtre rouge	3 gr. 24 —

2° *Amélie-les-Bains (Pyrénées-Orientales)*

Plâtre pour construction.....	5 gr. 20 p. 100 H ² O
Plâtre recuit pour carrelages.....	2 gr 90 —

PLÂTRES D'ORIGINE DIFFÉRENTE

Plâtres chirurgicaux

Plâtre n° 1.....	8 gr. 14 p. 100 H ² O
Plâtre n° 2.....	7 gr. 50 —
Plâtre n° 3.....	6 gr. 70 —

Ces résultats semblent indiquer :

1° Que les plâtres de *même origine* renferment une quantité d'autant plus grande d'eau qu'ils sont plus purs.

2° Que les plâtres *chirurgicaux*, qui sont considérés comme des plâtres presque purs, renferment une quantité relativement élevée d'eau. (Pour les trois plâtres examinés, cette quantité d'H²O dépasse 6 gr. 20 pour 100, quantité correspondant à celle contenue dans SO⁴Ca $\frac{1}{2}$ H²O.)

Pour les plâtres d'origine différente, on ne saurait comparer les résultats et conclure à la proportionnalité entre la quantité d'eau totale et le degré de pureté, les différents plâtres au sortir des fours restant plus ou moins à l'air, selon le fabricant, et ayant pu être déshydratés à des températures différentes.

On peut néanmoins faire la comparaison si on a soin, avant de doser l'eau totale, de garder l'échantillon soumis à l'analyse, dans une atmosphère humide pendant huit jours. Sur ce dernier point pourtant, une erreur peut être faite : certains plâtres renfermant, d'après Cavazzi, du SO⁴Na² et SO⁴Mg. Ces corps cristallisant avec

7 H^2O , très avides d'eau lorsqu'ils sont anhydres, prennent, pendant l'exposition du plâtre à l'air, leur eau de cristallisation, quantité d'eau non négligeable, qui vient s'ajouter à l'eau du plâtre. D'où l'utilité de rechercher ces corps et les doser s'il y a lieu.

3° RECHERCHE ET DOSAGE DES SULFATES DE MAGNÉSIE ET DE SOUDE

J'ai été amené à rechercher ces composés dans le plâtre par deux considérations :

1° La restriction faite dans les conclusions du dosage de l'eau totale ;

2° La part active que jouent ces corps dans la prise du plâtre.

Ni les ouvrages classiques d'analyse ni les ouvrages spéciaux, ne mentionnent la présence de ces composés dans le plâtre. Cavazzi les signale simplement, mais jusqu'à ce jour il n'en a pas indiqué le dosage.

Or, presque tous les échantillons que j'ai examinés renfermaient du SO^4Mg et SO^4Na^2 . Voici, dès lors, comment j'ai opéré :

Dix grammes de plâtre finement pulvérisés sont traités par 150 cc. environ d'eau distillée. On porte à l'ébullition que l'on maintient cinq minutes. On filtre. Le liquide est d'abord débarrassé de SiO^2 qu'il peut renfermer, puis il est traité comme pour le dosage de la magnésie et des alcalis dans les eaux minérales. En suivant soigneusement ces modes opératoires, j'ai constaté que les différents plâtres examinés ne renfermaient ni K, ni Li dosables. En outre, une recherche qualitative des acides ne m'a permis de déceler que SO^4H^2 , l'acide chlorhydrique

n'existant que dans quelques-uns, et encore en quantité négligeable.

Le dosage du SO^4Mg se réduisait donc à un dosage de la magnésie pesé à l'état de pyrophosphate de Mg, d'où on tirait la proportion de SO^4Mg correspondant, en ayant soin, après l'élimination de SiO^2 , de se débarrasser de la chaux par le carbonate d'ammoniaque en milieu ammoniacal.

Le dosage du SO^4Na^2 devenait également très simple. On élimine SiO^2 en utilisant à cet effet SO^4H^2 comme acide insolubilisant, et on traite le liquide filtré par un léger excès de lait de chaux pure. On filtre, on se débarrasse de la chaux et de la magnésie par le carbonate d' AzH^3 . Après avoir chassé les sels ammoniacaux du liquide filtré, on pèse le So^4Na^2 contenu dans la capsule.

D'ailleurs, voici le mode opératoire suivi en détail :

Dosage du SO^4Mg . — Dix grammes de plâtre finement pulvérisés sont traités par 150 grammes environ d'eau distillée. On porte à l'ébullition que l'on maintient cinq minutes. On filtre. On acidule le liquide filtré par l'acide chlorhydrique jusqu'à ce qu'il domine légèrement et on évapore à siccité. On humecte le résidu avec de l'acide chlorhydrique, on ajoute au bout de quelque temps un peu d'eau, on chauffe et on sépare par filtration la silice précipitée. Le liquide, débarrassé de l'acide silicique, est traité par le carbonate d'ammoniaque en milieu ammoniacal qui élimine la chaux. On filtre. On chasse par calcination les sels ammoniacaux du liquide obtenu par filtration, après s'être assuré que toute la chaux a été précipitée. On reprend par l'eau légèrement acidulée d'acide chlorhydrique et on précipite la magnésie avec du phosphate de soude et d'ammoniaque après addition

d'ammoniaque. On agite, en ayant soin de ne pas toucher les parois du verre avec l'agitateur.

On abandonne douze heures le vase bien couvert dans le laboratoire. On réunit le précipité sur un filtre et on enlève les parcelles adhérentes aux parois du verre avec un agitateur garni d'un doigt en caoutchouc qu'on lave au-dessus du filtre avec une portion du liquide filtré. Quand le précipité est bien égoutté, on le lave avec un mélange hydro-ammoniacal à 1 pour 3, et cela jusqu'à ce que quelques gouttes du liquide qui passe ne se troublent plus quand on les additionne d' AzO^3H et d'un peu d' AzO^3Ag .

Après dessiccation complète, on met le précipité dans un creuset que l'on chauffe d'abord modérément, puis à la fin au rouge. Le filtre est brûlé à son tour et on ajoute le résidu obtenu au premier. On chauffe encore une fois au rouge, on laisse refroidir et on pèse.

Dosage du SO^4Na^2 . On opère comme précédemment pour éliminer la silice, mais en remplaçant l'acide chlorhydrique par l'acide sulfurique. On sépare ensuite SiO^2 par filtration. Le liquide obtenu est traité par un léger excès de lait de chaux pure.

On fait bouillir et on filtre. Le liquide obtenu par filtration est précipité avec du carbonate d'ammoniaque après addition d'ammoniaque, et enfin on ajoute encore un peu d'oxalate d'ammoniaque. Après avoir laissé déposer le précipité, on filtre, on évapore à siccité et on chasse les sels ammoniacaux en chauffant au rouge. Il ne reste dans la capsule que du SO^4Na^2 . On le dissout avec un peu d'eau distillée que l'on verse dans une capsule tarée au préalable. On évapore à siccité, on laisse refroidir et on pèse. J'ai ainsi obtenu les résultats suivants :

Origine des plâtres.	Proportions de SO^*Mg dans 100 gr. de plâtre	Proportions SO^*Na^2 dans 100 gr. de plâtre.
Plâtre chirurgical n° 1.....	Néant.	Très faibles traces.
— — n° 2.....	Faibles traces.	—
— — n° 3.....	—	—
— à mouler (Roquevaire).	0 gr. 13	0 gr. 10
— blanc (Roquevaire)....	0 gr. 15	0 gr. 11
— gris (Roquevaire)	0 gr. 545	0 gr. 51
— rouge (Roquevaire)....	0 gr. 981	0 gr. 97
— construction (Amélie- les-Bains).....	0 gr. 14	0 gr. 12
Plâtre recuit (Amélie-les-Bains)	0 gr. 16	0 gr. 13

L'examen de ce tableau montre que :

1° Le SO^*Mg et SO^*Na^2 existent dans presque tous les plâtres examinés ; dans quelques-uns d'entre eux, la proportion est même assez notable.

2° Dans un même plâtre, les sulfates de magnésie et de soude se trouvent à peu près dans des proportions identiques.

3° Les deux sels semblent être en quantité d'autant plus grande que le plâtre est plus impur.

4° RECHERCHE ET DOSAGE DES CARBONATES ET SULFURES

L'acide carbonique peut se trouver dans le plâtre, combiné à la chaux ou à la magnésie. On en a donné plusieurs méthodes de dosage, mais comme sa proportion est généralement assez faible, il est nécessaire d'employer une méthode rigoureuse pour en avoir une idée exacte. C'est pour cela que Leduc et Chenu conseillent d'opérer classiquement par absorption et pesée :

« On délaie dans un peu d'eau cinq grammes de plâtre

que l'on introduit dans un ballon de 250 cc. environ, puis on monte l'appareil suivant :

- A. Flacon laveur contenant de la lessive de potasse.
- B. Tube contenant de la chaux sodée.
- C. Tube à entonnoir contenant 10 cc. d'acide chlorhydrique.
- E. Ballon avec le plâtre à analyser.
- F. Tube long destiné à condenser la vapeur d'eau.
- G. H. Tubes à chlorure de calcium fondu et neutre.
- I. Tube contenant de la pierre ponce imprégnée de sulfate de cuivre déshydraté à la partie inférieure, et du chlorure de calcium à la partie supérieure.
- J. Tube contenant de la chaux sodée nouvellement calcinée.
- K. Tube garni de chaux sodée dans la chambre gauche, de chlorure de calcium dans la chambre droite.
- L. Tube garni de chlorure de calcium dans la chambre gauche, et de chaux sodée dans la chambre droite.
- M. Flacon laveur contenant de l'acide sulfurique.
- N. Aspirateur.

Les tubes J et K sont tarés ensemble, en ayant soin de fermer chacune des extrémités à l'aide d'un petit caoutchouc obturé par un tube en verre plein.

Pour monter l'appareil, il est nécessaire d'employer du caoutchouc moulé et non soudé et très épais, afin d'obtenir une étanchéité parfaite (la partie soudée forme un petit canal laissant passer le gaz).

Avant d'effectuer tout dosage, il est nécessaire d'essayer l'appareil à blanc. Pour cela, on le monte sans mettre d'acide en C et on fait passer de l'air à l'aide du flacon aspirateur, pendant quinze minutes, bulle à bulle ; les tubes J, K ne doivent subir aucune augmentation de poids.

Pour effectuer le dosage, on ajoute de l'acide chlorhy-

drique dans le petit entonnoir, et on le fait tomber goutte à goutte dans le ballon E. Lorsque le dégagement a cessé, on fait bouillir pendant deux ou trois minutes, puis, à l'aide du flacon aspirateur, on fait passer de l'air pendant quinze minutes. On pèse les petits tubes J et K en prenant les précautions indiquées et l'augmentation du poids, multipliée par 20 (en opérant sur cinq grammes), donne la proportion d'acide carbonique pour cent. » Si différents auteurs ont reconnu et recherché la présence des carbonates dans le plâtre, l'Italien Cavazzi seul, à ma connaissance, s'est occupé de la présence possible des sulfures. Il propose de doser l'hydrogène sulfuré des sulfures en le transformant en As^2S^3 que l'on recueille et pèse. Voici ses indications. On introduit quatre grammes de substance réduite en une poudre fine dans un matras de 400 cc. avec 50 cc. environ d'eau, pour avoir un lait dense sur lequel on fait tomber, à la température ordinaire, 200 cc. d'HCl dilué (40 cc. HCl pour 160 cc. H^2O distillée) dans lequel précédemment on a dissous à l'ébullition un gramme de As^2O^3 pulvérisé. On ferme de suite le récipient avec un bouchon et l'on agite fortement pendant quinze minutes. Ainsi tout le SO^4Ca se dissout et le S du CaS se transforme en As^2S^3 , lequel reste mélangé aux corps étrangers insolubles dans l'acide chlorhydrique, que le minéral contient généralement. Après repos, on filtre, on lave avec précaution la substance restante sur le filtre avec de l'eau distillée à la température ordinaire. Puis on tend le filtre sur le fond d'une capsule de porcelaine dans laquelle on verse de l'ammoniaque diluée en quantité suffisante pour dissoudre As^2S^3 . On filtre. On lave avec une solution diluée d'ammoniaque et puis à l'eau distillée. Le liquide passé sur le filtre est additionné en premier lieu d'acide chlorhydrique jusqu'à réaction acide et puis d'une solution d'hydrogène sulfuré

Après repos, on recueille le sulfure d'arsenic reprécipité sur un petit filtre séché à 100° et taré. On lave avec une solution diluée d'hydrogène sulfuré et on dessèche à 100° . On pèse. L'augmentation du poids du filtre donne la quantité de As^3S^3 obtenue pour les quatre grammes de plâtre. On calcule la quantité d'hydrogène sulfuré correspondante. On rapporte à cent grammes de produit.

Appliquant ces méthodes à quelques *plâtres chirurgicaux*, j'ai trouvé *quelques centigrammes de CO^2 pour cent et je n'ai pas pu y constater la présence de sulfures.*

Cependant, dans quelques plâtres à bâtir que j'ai examinés, j'ai trouvé des sulfures. Je me suis demandé alors s'il n'était pas possible de doser CO^2 et H^2S à la fois, puisque, dans le dosage des carbonates, les sulfures, s'ils existent dans l'échantillon examiné, laissent dégager H^2S sous l'action de HCl en même temps que CO^2 et que, d'ailleurs, Leduc et Chenu arrêtent dans leur appareil en plaçant avant le tube de chaux sodée un tube renfermant du SO^4Cu . Voici le résultat de mes recherches dans ce sens. Tout d'abord, je me servais d'un appareil analogue à celui décrit par Leduc et Chenu, mais en remplaçant :

1° Leur tube long destiné à condenser la vapeur d'eau par un tube réfrigérant, ayant constaté à plusieurs reprises l'insuffisance de condensation par le tube seul.

2° Je supprimais le tube à SO^4Cu .

3° Les tubes de chaux sodée destinés à recueillir CO^2 , remplacés par deux flacons d'Erlenmeyer contenant du sous-acétate de plomb.

Que se passait-il : CO^2 et H^2S , dégagés sous l'influence de l'acide chlorhydrique, étaient recueillis dans le sous-acétate de plomb en donnant du CO^3Pb et PbS . Le précipité recueilli et lavé donnait le poids de CO^3Pb plus PbS . Il suffisait dès lors de traiter ce précipité par l'acide

acétique dilué pour éliminer tout le carbonate de plomb. Restait le sulfure de plomb qui était séché et pesé. Par différence avec le premier résultat, on avait le poids de CO^3Pb . On n'a qu'à déduire ensuite les quantités correspondantes de CO^2 et H^2S des proportions trouvées de CO^3Pb et PbS .

Malheureusement, la proportion de carbonate de plomb était trop faible et il suffisait d'une légère carbonatation à l'air du sous-acétate de plomb pendant la filtration pour avoir des erreurs non négligeables. J'ai modifié dès lors l'appareil et la méthode.

J'ai ajouté à l'appareil précédent un tube de chaux sodée que je situais avant les flacons à sous-acétate de plomb. CO^2 était retenu en majeure partie par cette chaux sodée et H^2S se transformait complètement en PbS dans les flacons qui suivaient. On pesait les trois récipients et l'augmentation de poids donnait la proportion de CO^2 et H^2S . Dosant ensuite les sulfures par la méthode de Cavazzi sur une nouvelle quantité de plâtre, on pouvait dès lors avoir la quantité de CO^2 en retranchant le poids de H^2S obtenu de celui de $\text{CO}^2 + \text{H}^2\text{S}$ précédemment trouvé.

DEUXIÈME PARTIE

PRISE DU PLÂTRE

CHAPITRE PREMIER

HISTORIQUE

Si, comme je le regrettais dans l'introduction, l'analyse chimique du plâtre a été l'objet d'un petit nombre de recherches, la prise de ce composé a, au contraire, fait le sujet de mémoires importants. La cuisson du plâtre et son durcissement ont fait l'objet des premières recherches scientifiques de Lavoisier. Il avait déjà remarqué en 1765 que si l'on enlève l'eau d'hydratation au gypse, celui-ci la reprend avec avidité lorsqu'on le gâche avec de l'eau et forme une masse très dure. Lavoisier nous dit ce que l'on peut observer lorsqu'on gâche du plâtre avec de l'eau, mais ne nous explique pas pourquoi le mélange se prend en masse. Son explication ne dit pas davantage pourquoi le sulfate anhydre naturel ne fait pas prise avec l'eau, ni pourquoi d'autres sels déshydratés ne forment pas de masse dure en s'hydratant à nouveau.

On pensa pendant quelque temps que les propriétés

hydrauliques du gypse calciné étaient dues à la présence dans le minerai d'une petite quantité de chaux libre.

Fred Schott montra qu'il n'en était rien, car la propriété du gypse calciné de durcir au contact de l'eau ne disparaît pas, dit-il, « après saturation de cette chaux libre par un acide ou son élimination par l'eau sucrée ».

En 1874, Landrin constate que le mécanisme de la prise du plâtre a lieu en trois temps :

1° Le plâtre cuit prend au contact de l'eau une forme cristalline ;

2° L'eau qui entoure les cristaux en dissout une certaine quantité ;

3° Une partie s'évapore ; par la chaleur dégagée, un cristal se forme et détermine la prise en masse, de même qu'on fait cesser l'état de sursaturation d'une solution saline par l'addition d'un cristal du sel dissous.

S'occupant de l'influence de la chaux sur la prise du plâtre, il dit que celle-ci, en s'hydratant lors du gâchage, élève la température et détermine une solidification plus rapide de la masse. Il complétait ainsi les expériences de Fred Schott : la croyance de la chaux cause des propriétés hydrauliques du gypse calciné était définitivement ruinée.

En même temps, Erlenmeyer, en étudiant quelques propriétés des phosphates et du sulfate calcique, note que le gypse desséché est plus soluble que le gypse hydraté ; Marignac remarque que le gypse desséché vers 135-140° se dissout rapidement en donnant une solution sursaturée qui laisse déposer une partie du sel à l'état hydraté, alors que le gypse calciné se dissout bien plus lentement.

Voulant déterminer le maximum de solubilité du SO^4Ca dans l'eau, il est obligé d'employer le gypse cristallisé

naturel ou artificiel, le gypse cuit, écrit-il, donnant trop facilement naissance à une solution sursaturée.

Quelques années après, Landrin, reprenant ses études sur le plâtre, annonce que plus la température de cuisson du gypse a été élevée, plus la prise du plâtre sera lente.

Dix années se sont presque écoulées, depuis l'apparition de la théorie énoncée par Landrin sur la prise du plâtre. Pouvait-elle continuer à survivre, et surtout l'explication du premier temps : le gypse cuit prend au contact de l'eau une forme cristalline, pouvait-il être admis après les expériences de Marignac sur la facilité du gypse déshydraté à entrer en sursaturation ?

Le Châtelier pense que la prise du plâtre se fait en trois temps : dissolution, sursaturation, prise en masse de la solution sursaturée.

PREMIÈRE PHASE. — *Dissolution*. — Au premier abord, on s'explique difficilement cette dissolution puisque le plâtre est habituellement gâché avec la moitié ou les trois quarts de son poids d'eau, soit mille fois moins qu'il n'en faudrait pour le dissoudre totalement. « Il y a bien dissolution, dit Le Châtelier, mais seulement *temporaire*, du sulfate de chaux dans la petite quantité d'eau qui sert à le gâcher. » Du reste, si l'eau était en quantité suffisante pour dissoudre totalement le plâtre, il n'y aurait plus ensuite aucune raison pour qu'il se sépare de sa dissolution.

DEUXIÈME PHASE. — *Sursaturation*. — La solution de SO_4Ca se sature évidemment très vite.

A ce moment, la solution saturée du semi-hydrate est sursaturée par rapport à celle du sulfate à $2\text{H}_2\text{O}$. Ce fait,

Marignac l'a observé et il a même noté qu'à la température ordinaire le semi-hydrate est cinq fois plus soluble que le gypse. Le plâtre se dissout donc et laisse déposer des cristaux de gypse. Le Châtelier indique que la solution sursaturée qui se forme dès les premiers moments du gâchage du plâtre se conserve dans cet état pendant un certain temps et les premiers cristaux du sulfate bihydraté ne se forment que très lentement.

TROISIÈME PHASE. — *Prise en bloc de la masse.* — Dès qu'il existe un nombre suffisant de cristaux de $\text{SO}^4\text{Ca } 2\text{H}^2\text{O}$, la désursaturation marche très rapidement et la solution, redevenue simplement saturée de bihydrate, peut à nouveau dissoudre de nouvelles quantités de plâtre déshydraté pour se sursaturer. Cette nouvelle solution sursaturée cristallise à son tour, et ainsi de suite de proche en proche ; si bien que, pendant la durée relativement courte du durcissement complet, la totalité du sulfate de chaux a pu passer momentanément en dissolution. Les cristaux pendant la cristallisation peuvent s'accoler les uns aux autres par de larges faces ; c'est pourquoi ils prennent une grande adhérence, ce qui donne une résistance bien plus grande que ne pourrait le faire une simple dessiccation.

Zulkowski pense au contraire que la prise du plâtre serait due à la formation d'hydrosulfates de calcium peu solubles. L'eau dissoudrait d'abord ces corps, puis entrerait en combinaison avec eux en formant des sels hydratés cristallisés.

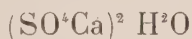
En 1903, Cloez, reprenant la question, suit, à l'aide du thermomètre, le phénomène de la prise. Il constate que la température s'élève brusquement au-dessus de la tempé-

rature initiale, puis baisse, reste pendant un certain temps stationnaire, enfin monte de nouveau, pour s'arrêter à un certain degré qui détermine la fin de la réaction thermique et, par suite, de la prise.

Opérant avec des plâtres déshydratés complètement, mais ayant repris successivement des quantités d'eau de plus en plus élevées, jusqu'au-delà de 6 gr. 20 pour cent, quantité correspondant à $\text{SO}^4\text{Ca } \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$, il constate toujours la même série de phénomènes. Il conclut, dès lors, que, dans la prise du plâtre, l'hydrate $\text{SO}^4\text{Ca } \frac{1}{2} \text{H}^2\text{O}$ ne joue aucun rôle, mais reste de l'avis de Le Châtelier quant au mécanisme de la prise, c'est-à-dire :

1° Hydratation et solution ; 2° sursaturation ; 3° prise en masse de la solution sursaturée.

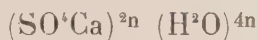
A cette même époque, de Forcrand avait tenté de reprendre et de compléter les mesures de Thomsen sur la chaleur de dissolution du gypse et de ses dérivés. La publication de Cloez lui fit ajourner celle de ses expériences. Ce n'est qu'en 1906, alors que Cloez n'avait plus rien dit sur la question, qu'il donna ses résultats et les conséquences qui s'en dégagent. Donnant à l'hémihydrate comme formule la plus simple :



qu'il nomme forme C, il trouve deux autres modifications de l'hémihydrate :



tandis que le gypse aurait pour formule :



n étant supérieur à 3.

Enfin, le sulfate anhydre non condensé serait :



et le sulfate chauffé au rouge, analogue à l'anhydrite :



m étant probablement supérieur à n .

De Forcrand pense :

1° Que l'hémihydrate (quelle que soit sa forme, A, B ou C) est moins polymérisé que le gypse ; pour cette raison, il est plus soluble, et cette différence de solubilité permet de faire intervenir la sursaturation dans la théorie de la prise du plâtre, comme le veut M. Le Châtelier ;

2° Que si le sulfate anhydre condensé analogue à l'anhydrite ne fait pas prise, c'est qu'il ne peut pas se changer de lui-même en hémihydrate ;

3° Que si, au contraire, le sulfate anhydre préparé à basse température peut faire prise, c'est qu'il peut se changer de lui-même en *hémihydrate*.

A partir de cette époque, quelques rares auteurs se préoccupent de la prise du plâtre.

Davis, en 1907, explique que, dans la déshydratation du gypse, il y a tout d'abord formation d'une nouvelle forme orthorhombique du dihydrate ; puis, par perte d'eau, ce corps passe à l'état d'hémihydrate, « constituant essentiel, dit-il, du plâtre ordinaire », lequel, à son tour, par perte d'eau, donne l'anhydrite soluble. Aussi, conclut-il que, dans l'emploi du plâtre, le gypse n'est pas immédiatement régénéré, il se produit d'abord la deuxième forme du dihydrate signalé.

Cavazzi, en 1912, signale le fait que le plâtre finement pulvérisé et mis au contact de l'eau fournit une solution

sursaturée et une masse amorphe ; la solution laisse déposer peu à peu des aiguilles de gypse et amorce la masse gommeuse qui se transforme aussi en gypse.

La théorie de Le Châtelier reste finalement celle qui donne le plus de satisfaction à l'esprit, aussi on admet aujourd'hui que : l'hémihydrate préexistant dans le plâtre, ou formé tout d'abord lors du gâchage du gypse anhydre, est quatre à cinq fois plus soluble dans l'eau que le gypse ; en se dissolvant, il forme une dissolution sursaturée par rapport au gypse qui laisse déposer ce dernier, tandis qu'elle redissout aussitôt une nouvelle quantité d'hémihydrate et ainsi de suite. De sorte que pendant les quelques minutes que demande la prise du plâtre, la totalité de la matière passe momentanément en dissolution et se précipite.

CHAPITRE II

RECHERCHES PERSONNELLES SUR QUELQUES MOYENS DE MODIFIER LA DURÉE DE LA PRISE DU PLÂTRE

Je ne veux point, dans ce chapitre, étudier le mécanisme de la prise du plâtre, mais plutôt, en me plaçant, comme je l'ai déjà annoncé, à un point de vue exclusivement pharmaceutique, examiner quelques moyens de modifier la durée de la prise. Pour bien suivre ces modifications, je me suis servi des méthodes d'investigation données par Astruc et Juillet sur ce même sujet.

Ces auteurs considèrent avec juste raison deux sortes de prises :

- 1° La prise chirurgicale ;
- 2° La prise complète.

Par prise chirurgicale, ils n'entendent pas seulement « le point où la masse pâteuse se dessèche à la surface, pas même celui où elle devient assez consistante pour opposer une certaine résistance à la pression du doigt, mais bien le moment où, en appuyant fortement à ses extrémités, elle casse nettement, le moment où, frappant avec elle sur une table, par exemple, on perçoit une sensation de résistance spéciale et un son particulier. Ce point correspond sensiblement à celui où le chirurgien considère la masse comme ayant acquis une consistance suffisante

pour que l'appareil conserve définitivement la forme qu'il lui a donnée. »

Le troisième temps, dans la théorie de Le Châtelier sur la prise du plâtre, est constitué par la prise en masse d'une solution sursaturée. Or, on sait qu'une telle solution dont on fait cesser subitement l'état de sursaturation se prend en masse et dégage une certaine quantité de chaleur ; les expériences à ce sujet de Violette et de Gernez sont trop classiques pour les rappeler. Cette chaleur dégagée peut être notée dans la prise du plâtre, elle se perçoit très bien même à la main. Aussi, si on gâche rapidement du plâtre avec une quantité donnée d'eau et que l'on verse la pâte obtenue dans un flacon à large ouverture ou plus aisément dans un verre tronc conique sans pied, on peut constater, en plongeant immédiatement un thermomètre dans la masse, que la température qui pendant quatre à cinq minutes reste à peu près stationnaire, monte bientôt rapidement, atteint un certain degré maxima, puis redescend.

Ce degré maxima représente la fin de la réaction thermique ; la prise est à ce moment *complète*. Il suffit donc de noter la température du départ du thermomètre lorsqu'on vient de le plonger dans la masse pâteuse et de suivre l'ascension de la colonne mercurielle jusqu'à son arrêt. Connaissant l'heure exacte du commencement de la réaction et prenant aussi soigneusement celle de la fin, on a par différence la durée de la prise complète du plâtre.

En opérant toujours ainsi, dans des conditions identiques, on obtient des résultats que l'on peut comparer, car ils donnent une image assez fidèle des phénomènes. Parmi les nombreuses modifications que l'on peut faire subir à la durée de la prise du plâtre, j'ai examiné quelques moyens mécaniques, physiques et chimiques.

A. — Moyens mécaniques et physiques

Tout d'abord, il convenait de savoir si, dans l'opération même du gâchage, un brassage trop prolongé, l'addition d'une trop grande quantité d'eau, la température de la salle dans laquelle on opère, enfin l'emploi d'un plâtre plus ou moins hydraté n'étaient pas sans inconvénient sur la durée de la solidification de la masse gâchée.

Ce sont là quelques points indispensables à élucider et cela pour deux raisons : la première, c'est parce que, en 1914, deux auteurs, Astruc et Juillet, ont les premiers envisagé ces questions, qu'ils n'ont fait qu'ébaucher, me laissant d'ailleurs le soin de les reprendre et de les compléter ; la seconde est plutôt une raison d'ordre professionnel. Il est peu de confrères, en effet, qui n'aient été accusés, par des chirurgiens, de délivrer du plâtre qui « ne fait pas prise rapidement » et qu'ils qualifiaient pour cela de « mauvais plâtre ». Or, dans la plupart des cas, si le chirurgien s'impatiente devant un plâtré qui ne ne prend pas assez rapidement, toute la faute lui est imputable, et cela parce que ses aides qui gâchent le plâtre emploient une quantité *quelconque* d'eau et brassent la masse plus ou moins bien. Que l'on ne croie pas que je porte ici des accusations basées sur des impressions ? Pendant la durée de mon internat, plusieurs de mes collègues en médecine m'apportaient les doléances de leur chef de service, me commentant, très gentiment d'ailleurs, le moment de mauvaise humeur du « patron » qu'ils avaient dû subir le matin, dans la salle d'opérations, devant un plâtré qui prenait lentement ou mal. Réguliè-

rement je gâchais devant eux, un peu de leur plâtre en prenant des proportions déterminées de plâtre et d'eau. A leur grand étonnement, mon petit pâte prenait une consistance solide en cinq, sept, dix minutes, au maximum, alors que le leur, m'assuraient-ils, avait mis *demi-heure* à prendre. Je conclusais : « Vous mettez trop d'eau pour la quantité de plâtre que vous employez, mesurez-la », ce qui, inévitablement, me valait la réponse suivante : « Oh ! on perdrait trop de temps à mesurer l'eau. » Et les plâtrés continuaient à prendre lentement et le pharmacien en chef à s'entendre dire que son plâtre ne valait rien.

1° QUANTITÉ D'EAU DE GACHAGE. — Depuis quelques années déjà, Astruc a indiqué qu'il convenait d'ajouter à 100 grammes de plâtre 60 grammes environ d'eau, pour obtenir la prise la plus convenable. Il y a deux ans, Astruc et Juillet ont précisé ce résultat. Gâchant 100 grammes d'un plâtre chirurgical avec successivement 60, 70, 80 et 100 grammes d'eau distillée, ils ont obtenu avec :

100 grammes d'eau, la prise chirurgicale en 32 minutes					
80	—	—	—	26	—
70	—	—	—	22	—
60	—	—	—	20	—

J'ai vérifié ces résultats en recherchant également la durée de la prise chirurgicale d'un plâtre habituellement employé dans nos hôpitaux, mais aussi en évaluant la durée de la prise complète. Voici mes chiffres :

100 grammes de plâtre + 50 grammes d'eau distillée, donnent une prise complète en 26 minutes et l'élévation de la température a été de 15°9.

100 grammes de plâtre + 60 grammes d'eau distillée donnent une

prise complète en 30 minutes et l'élévation de la température a été de 14°9.

100 grammes de plâtre + 70 grammes d'eau distillée donnent une prise complète en 32 minutes et l'élévation de la température a été de 14°3.

100 grammes de plâtre + 80 grammes d'eau distillée donnent une prise complète en 32 minutes et l'élévation de la température a été de 13°8.

100 grammes de plâtre + 90 grammes d'eau distillée donnent une prise complète en 32 minutes et l'élévation de la température a été de 11°7.

100 grammes de plâtre + 100 grammes d'eau distillée donnent une prise complète en 32 minutes et l'élévation de la température a été de 11°2.

Je n'ai pu faire de déterminations avec des proportions d'eau inférieures à 50 grammes, la masse obtenue n'étant pas assez fluide pour pouvoir aisément y placer le réservoir du thermomètre. Au surplus, le chirurgien, qui a besoin d'une pâte assez fluide pour pouvoir y tremper ses gazes ou bandes, n'emploiera jamais ces proportions-là. De même les proportions au-dessus de 100 grammes ne sont pas intéressantes, le plâtre ne faisant prise que difficilement et au-delà d'une proportion assez élevée ne fait plus prise.

Les résultats que j'ai trouvés sont intéressants à placer à côté de ceux trouvés pour la prise chirurgicale. On peut constater d'abord qu'il y a concordance avec les proportions d'eau égales à 60 et 70 grammes ; cette dernière quantité apporte dans les deux prises un retard de deux minutes. Au delà, la prise chirurgicale est retardée au fur et à mesure que la quantité d'eau augmente, mais la prise complète est de même durée.

La conclusion est donc (comme pensent Astruc et Juillet) que 100 grammes d'un *plâtre chirurgical de bonne*

qualité exigent environ 60 grammes d'eau pour réaliser une bonne prise.

2° DURÉE DU GÂCHAGE. — Il semble, au premier abord, qu'un gâchage prolongé doit nuire à la prise, en empêchant, par l'agitation de la masse, l'accolement des cristaux de gypse entre eux. Or, c'est tout le contraire qui se passe. Opérant avec 100 grammes d'un même plâtre chirurgical, 60 grammes d'eau distillée, mais brassant la masse pendant des temps différents, j'ai obtenu des durées de prise qui sont en raison inverse des durées de gâchage.

Ainsi, sans compter évidemment dans la durée de la prise le nombre de minutes de gâchage :

Avec 1 minute, la prise complète est faite en 30 minutes et l'élévation de température est de 11°8.

Avec 3 minutes, la prise complète est faite en 17 minutes et l'élévation de température est de 12°3.

Avec 5 minutes, la prise complète est faite en 9 minutes et l'élévation de température est de 12°6.

Avec 7 minutes, la prise complète est faite en 4 minutes et l'élévation de température est de 13°4.

On ne peut pas dépasser ce dernier temps, le thermomètre ne s'enfonçant à cette dernière expérience que très difficilement dans la pâte brassée, elle est presque dure. Ces résultats ne doivent pas étonner. Ils s'expliquent très bien avec la théorie de la prise de Le Châtelier. On sait que la sursaturation d'une solution peut cesser dès que l'on agite le récipient renfermant cette solution sursaturée, donc par le brassage prolongé, je hâtais la prise de la solution sursaturée de toute la masse du plâtre.

Il semble que le gâchage pendant une minute est celui qui conviendra le mieux au chirurgien.

ACTION DE LA TEMPÉRATURE AMBIANTE. — Les déterminations que j'ai faites dans ce but sont peu nombreuses, étant données les difficultés opératoires et surtout qu'en pratique les températures des salles d'opérations dans lesquelles on gâche le plâtre sont à peu près identiques et constantes.

Aussi n'ai-je examiné que trois cas :

Température de la glace fondante, 16° et 30°.

Voici comment j'ai opéré. 100 grammes de plâtre gâchés pendant une minute avec 60 grammes d'eau distillée versés dans un verre dans lequel on a plongé un thermomètre gradué au dixième de degré, sont mis dans un récipient contenant soit de la glace fondante, soit de l'eau maintenue à 16° ou à 30°.

On obtient les résultats suivants :

A la température de la glace fondante, la prise complète est faite en 37 minutes.

A la température de 16 degrés, la prise complète est faite en 25 minutes.

A la température de 30 degrés, la prise complète est faite en 23 minutes.

Donc une température assez élevée est une bonne condition pour la rapidité de prise. On peut expliquer les chiffres obtenus, toujours avec la théorie de Le Châtelier ; on sait avec cet auteur que, dans le phénomène de la prise du plâtre, il y a, au premier temps, dissolution du semi-hydrate. Dans mes expériences, cette dissolution est légèrement activée par l'élévation de la température ambiante ; c'est pourquoi la fin de la réaction arrive

plus tôt. Ce n'est pas là une simple hypothèse que j'émet ; je démontrerai plus loin que toute cause ou agent qui active la dissolution du SO^4Ca active la fin de la prise.

4° DEGRÉ DE CUISSON ET DEGRÉ D'HYDRATATION. — Beaucoup d'auteurs se sont occupés de la prise de plâtres ayant été soit déshydratés à des températures différentes, soit partiellement déshydratés, en les soumettant à l'action de la chaleur pendant des temps plus ou moins longs.

En 1871, Fred Schott annonce que le plâtre calciné à de hautes températures ne fait prise qu'au bout de vingt-quatre heures, lorsqu'on le délaye dans l'eau.

Quelques années après, Landrin prétend avoir obtenu, en chauffant du plâtre à 400° pendant quarante minutes, un produit qui faisait prise très rapidement, mais que cette qualité allait en s'affaiblissant si l'on prolongeait l'action de cette température.

Marignac, en 1874, constate que le gypse desséché vers $135\text{-}140^\circ$ fait prise bien plus rapidement que le gypse calciné.

Landrin, vers 1879, reprenant ses travaux précédents, déclare que, pour obtenir des plâtres à prise lente, il faut prolonger l'action de la chaleur après la déshydratation.

Lacroix montre également que le produit de la déshydratation du gypse peut subir un changement moléculaire si on dépasse la température du rouge naissant ; il se formerait des cristaux d'anhydrite véritable qui ne s'hydratent plus aisément au contact de l'eau. Au contraire, si on déshydrate le gypse entre 125° et 145° , on obtient un produit anhydre beaucoup plus soluble que le premier.

Enfin, Leduc et Pellet ont bien démontré que la température de cuisson d'un plâtre n'était pas sans action sur sa prise. Le plâtre obtenu à 120° ne commence à prendre qu'à partir de la huitième minute, la fin de la prise ayant lieu vers la seizième. Celui obtenu à 250° prend beaucoup plus rapidement, le début de la prise ayant lieu à la quatrième minute, la fin à la sixième. Celui obtenu à 450° commence à prendre très vite, mais la prise dure plus longtemps. Le plâtre cuit à 500° et même à 600° fait encore prise, mais au-dessus de cette température, la prise n'a plus lieu.

La température de cuisson de 250° semble être, d'après les auteurs, la plus convenable pour l'obtention d'un bon plâtre.

Il était inutile de reprendre ces expériences, cette question du degré de cuisson intéressant davantage le fabricant, l'industriel. Mais une question à côté de celle-là, pour nous, pharmaciens, était à examiner : c'est celle du degré d'hydratation du plâtre.

Le plâtre au sortir des fours est anhydre et il reprend, d'après Cloez, une quantité d'eau tendant vers la limite 8 pour 100. J'ai examiné plus haut cette question de l'eau totale du plâtre et j'ai trouvé, pour des plâtres chirurgicaux différents, des hydratations différentes. Ce degré d'hydratation a-t-il une importance dans la prise ? Cloez a montré que les plâtres qui ont absorbé des quantités de plus en plus élevées d'eau prennent moins rapidement. Les quelques déterminations que j'ai effectuées dans ce sens sont également concluantes.

Opérant dans les mêmes conditions :

Du plâtre à 6 gr. 7 pour 100 d'eau prend complètement en 25 minutes. Le même plâtre ayant séjourné pendant vingt-quatre heures dans l'humidité prend complète-

ment en 26 minutes. Le même plâtre deshydraté à 250° prend complètement en 10 minutes.

Il est donc utile de garder le plâtre à l'abri de l'humidité et de ne l'acheter, pour l'usage chirurgical, qu'en boîtes métalliques hermétiquement fermées.

B. — Moyens chimiques

I. — ACTION DES IMPURETÉS CHIMIQUES DU PLÂTRE

La question des impuretés chimiques du plâtre a été peu étudiée ; on s'est surtout préoccupé de celles que l'on pourrait trouver dans le gypse, que l'on conseillait de rechercher ensuite dans le plâtre. S'il est vrai que certains composés minéraux qui sont dans le gypse se retrouvent dans le plâtre, il y en a d'autres, par contre, qui peuvent prendre naissance pendant la cuisson : tel est le cas du sulfure de calcium. En effet, une petite quantité de SO^4Ca peut être réduite pendant la cuisson par des produits tels que H, CO, résultant d'une oxydation incomplète du combustible ou encore par des matières organiques non volatiles existant dans le gypse.

Les impuretés que l'on a signalées existant dans le plâtre sont :

- 1° La silice ;
- 2° Le sesquioxyde de fer et d'alumine ;
- 3° La chaux libre ;
- 4° La magnésie ;
- 5° L'acide carbonique ;
- 6° Le sulfure de calcium décelé tout dernièrement par Cavazzi ;
- 7° Du sulfate de magnésie et du sulfate de soude que

j'y ai trouvés comme je l'ai indiqué au chapitre de l'analyse chimique.

La plupart de ces composés sont en faible quantité dans les plâtres chirurgicaux, ce sont alors des produits ayant une action assez nette sur la durée de la prise, tel est le cas des sulfates de magnésie ou de soude ; ou bien ils y existent en quantité notable, mais sont sans grand inconvénient sur la prise, comme par exemple la silice.

D'ailleurs voici quelques résultats.

1^o *Action de SiO^2 .* — La silice existe dans tous les plâtres commerciaux depuis 0 gr. 05 à 0 gr. 20 comme dans les plâtres provenant des gypses des Alpes-Maritimes (Daluis, Lantosque...), jusqu'à 0 gr. 50 et même 0 gr. 85 comme dans les plâtres obtenus avec des gypses du bassin de Paris.

Ces quantités de silice sont sans bien grande action sur la prise comme on va en juger.

Gâchant successivement 100 grammes d'un plâtre chirurgical avec 60 grammes d'eau distillée pendant une minute, puis identiquement avec 99 grammes du même plâtre plus 1 gramme de SiO^2 , et de même avec 98 gr. + 2 et 95 + 5, les durées de prise étaient :

Plâtre seul.	prise en	29 minutes
— + 1 gr. SiO^2	prise en	29 —
— + 2 gr. SiO^2	prise en	30 —
— + 5 gr. SiO^2	prise en	31 —

Les deux minutes de retard de la dernière expérience ne sont pas apportées par les cinq grammes de silice, mais plutôt parce qu'il y a moins de plâtre que dans le premier essai. On peut conclure que la silice, aux doses où elle existe dans le plâtre, est très sensiblement sans action sur sa prise.

2° *Action du SO^4Mg et SO^4Na^2 .* — Dans le chapitre recherches analytiques, je disais que j'avais été amené à rechercher ces corps dans le plâtre à cause de leur propriété activante sur la prise. Or, si presque tous les échantillons que j'ai examinés en renfermaient, les plâtres chirurgicaux qui figuraient parmi ces échantillons n'en renfermaient que de faibles traces. D'autre part, comme de faibles quantités de ces composés diminuent d'une quantité notable la durée de la prise du plâtre qui les renferme, il était intéressant de voir cette action activante.

J'ai établi ici deux séries d'expériences :

1° Action de ces composés sur la prise chirurgicale.

2° Action de ces composés sur la prise complète.

Gâchant successivement 100, 99,50, 99, 98, 97 grammes d'un même plâtre chirurgical avec 60 grammes d'eau distillée d'abord pure, puis en y faisant dissoudre au préalable et en correspondance avec la quantité de plâtre à gâcher 0,50, 1, 2, 3 grammes de SO^4Mg , on obtient les résultats suivants :

Plâtre seul	34 minutes
— + 0 gr. 50 SO^4Mg . .	30 minutes
— + 1 gr. SO^4Mg . .	29 minutes
— + 2 gr. SO^4Mg . .	24 min. $\frac{1}{2}$
— + 3 gr. SO^4Mg . .	23 min. $\frac{1}{2}$

De même avec SO^4Na^2 on a :

Plâtre seul	34 minutes
— + 0 gr. 50 SO^4Na^2 . .	22 minutes
— + 1 gr. SO^4Na^2 . .	16 minutes
— + 2 gr. SO^4Na^2 . .	10 minutes
— + 3 gr. SO^4Na^2 . .	9 minutes

On voit que la propriété activante de ces corps est très nette. Pour plus de sûreté, j'ai tenu à déterminer la prise

complète de différents mélanges de plâtre et de SO^4Mg ou de SO^4Na^2 ou encore des deux sels ensemble, en les mettant aux mêmes doses que celles trouvées dans les différents plâtres commerciaux.

	Prise complète en minutes.	Élévation de température en degrés
Plâtre seul.....	30	8,3
— + 0,15 SO^4Mg	29	8,3
— + 0,15 SO^4Na^2	25	8,9
— + { 0,15 SO^4Mg 0,15 SO^4Na^2 }	24	9,2
— + 0,50 SO^4Mg	23	8,3
— + 0,50 SO^4Na^2	23	9,5
— + { 0,50 SO^4Mg 0,50 SO^4Na^2 }	21	9,5
— + 1 gr. SO^4Mg	21	9,4
— + 1 gr. SO^4Na^2	12	11,7
— + { 1 gr. SO^4Mg 1 gr. SO^4Na^2 }	11	12,1

On peut constater que : 1° l'action de ces deux corps sur la durée de la prise du plâtre les classe comme des agents « activants » importants puisque quelques millièmes de ces composés suffisent pour avancer la prise de six minutes et quelques centièmes triplent la rapidité de la réaction.

2° Le sulfate de sodium paraît avoir une influence plus forte que le sulfate de magnésie.

3° *Action des carbonates et des sulfures.* — Si, dans les plâtres chirurgicaux, on a trouvé des quantités peu notables de silice et de très faibles proportions de sul-

fate de sodium ou de sulfate de magnésie, je n'ai pu déceler que des doses infimes d'acide carbonique et constaté l'absence de l'hydrogène sulfuré. Pourtant, certains plâtres de construction renfermant des deux acides d'une façon nette, probablement à l'état de calcium ou de magnésium, il convenait d'étudier leur action sur la prise. Employant les doses de plâtre et d'eau précédentes, puis en ajoutant au plâtre du carbonate de chaux ou de magnésie, on obtient ce qui suit :

Plâtre seul.....	prise complète en 28 minutes.		
+ 0 gr. 50 CO^3Ca	—	29	—
+ 1 gr.....	—	35	—
Plâtre seul.....	—	29	—
+ 0 gr. 50 CO^3Mg . ..	—	36	—
+ 1 gr.....	—	37	—

De même avec le sulfure de calcium on a :

Plâtre seul.....	prise complète en 30 minutes.		
+ 1 gr. CaS	—	34	—

Les carbonates de calcium et de magnésium ainsi que le sulfure sont donc « retardants ». Le sulfure de calcium paraît être moins actif.

II. — AGENTS ACCÉLÉRATEURS

Jusqu'ici, je n'ai déterminé, en somme, que les qualités que doit posséder un bon plâtre et les conditions à remplir pour l'obtention d'un bon plâtré.

L'absence de carbonates ou de sulfures dans le plâtre, le degré de cuisson du gypse au-dessous de 250° sont des qualités indispensables de tout plâtre convenable : la

quantité d'eau nettement déterminée pour le gâchage est, par exemple, une des bonnes conditions à réaliser si l'on veut avoir une masse qui prenne bien. Pourtant, le chirurgien peut avoir, dans quelques cas, besoin d'un plâtre qui prenne plus vite qu'à l'ordinaire, ou, encore, se trouver en possession d'un plâtre de mauvaise qualité qui prend lentement. Il lui faut, dans les deux cas, un moyen de correction, c'est-à-dire un moyen d'activer la prise.

C'est dans ce but que j'ai étudié l'action de quelques composés sur la prise du plâtre.

Plusieurs auteurs, dans des circonstances différentes, ont recherché l'action activante de quelques produits.

Déjà, en 1874, Landrin annonce que l'on peut accélérer la prise du plâtre en plaçant à la surface du mortier des matières hygrométriques, telles que le sel marin, le carbonate de soude sec, le sulfate de cuivre anhydre. De même, dans les plâtres trop cuits, la prise pourra être déterminée et activée par le mélange de plâtre ordinaire qui, en cristallisant, entraîne la prise en masse du premier. Il constate, en outre, que la présence de chaux libre dans le plâtre est une cause d'accélération de la prise.

Dennstedt, en 1892, propose de gâcher le plâtre avec une solution aqueuse de silice dialysée aussi concentrée que possible ; la prise, dit-il, est très rapide.

Quelques années après, en 1900, Rohland fait une étude plus sérieuse de la question. Il trouve que le chlorure de sodium, de lithium, d'aluminium, le bichromate de potassium, le chromate de calcium, le sulfate de potassium accélèrent la prise du plâtre. Enfin, il y a deux ans environ, Astruc et Juillet, se plaçant au point de vue pharmaceutique, ont constaté que l'alun et le chlorure de sodium sont des agents activants de pre-

mier ordre, puisque quelques centièmes de ces corps doubleraient et tripleraient la rapidité de la prise. J'ai moi-même dit plus haut la part active que prennent SO^4Mg et SO^4Na^2 dans la même prise.

Il m'a semblé qu'il serait intéressant de reprendre les expériences de ces différents auteurs, de rechercher, en outre, d'autres composés susceptibles d'apporter une action activante à la prise, et de comparer ensuite les différents produits examinés entre eux.

Guidé tout d'abord par l'idée que tous les corps solubles devaient modifier la prise d'un plâtre, j'ai étudié successivement les sulfates, chlorures, azotates, bromures et iodures de potassium, sodium et ammonium. Tous ces composés, à des degrés différents, étant des « accélérateurs », j'ai poussé plus loin mes recherches parmi d'autres composés solubles dans le secret espoir de voir se généraliser le fait que tous les corps solubles seraient des activants. C'est ainsi que j'ai été amené à étudier le phosphate et l'arséniate de sodium, le carbonate de potassium, le silicate de potassium et de sodium, l'acide borique et le borax. Or, j'ai eu ici de cruelles déceptions, car si le phosphate de sodium, le carbonate de potassium pouvaient encore se classer parmi les corps accélérateurs, l'arséniate de sodium, le carbonate de sodium, le silicate de sodium, le borax, etc. retardaient la fin de la prise du plâtre. Par contre, j'ai trouvé des composés pas ou peu solubles comme la chaux qui accéléraient la prise. L'hypothèse que je formulais plus haut se trouvait définitivement ruinée.

Il ne me restait plus qu'à comparer entre eux les résultats obtenus ; c'est ce que je vais exposer :

Opérant toujours identiquement avec 99 grammes de plâtre, plus 1 gramme de produit à essayer que l'on dis-

solvait au préalable dans 60 grammes d'eau distillée, alors qu'en même temps et à côté, à titre témoin, j'évaluais la durée de la prise du même plâtre, mais seul, j'ai obtenu les résultats suivants :

1° *Sels de potassium.*

Nom du sel	Durée de la prise du plâtre seul	Durée du plâtre + 1 gr. de sel	Avance donnée à la prise
SO^4K^2 .	28 minutes	7 minutes	21 minutes
ClK ...	26 —	7 —	19 —
AzO^3K .	28 —	10 —	18 —
BrK ..	26 —	9 —	17 —
IK	26 —	13 —	13 —

2° *Sels de sodium.*

Nom du sel	Durée de la prise du plâtre seul	Durée du plâtre + 1 gr. de sel	Avance donnée à la prise
SO^4Na^2 .	33 minutes	13 minutes	20 minutes
ClNa ..	26 —	9 —	17 —
Azo^3Na .	31 —	15 —	16 —
BrNa ..	26 —	14 —	12 —
I Na ...	26 —	15 —	11 —

3° *Sels d'ammonium.*

Nom du sel	Durée de la prise du plâtre seul	Durée du plâtre + 1 gr. de sel	Avance donnée à la prise
$\text{SO}^4 (\text{AzH}^4)^2$	28 minutes	9 minutes	19 minutes
Cl AzH^4 ..	28 —	11 —	17 —
$\text{AzO}^3 \text{AzH}^4$	28 —	13 —	15 —
Br AzH^4 ..	28 —	16 —	12 —
I AzH^4 ...	28 —	17 —	11 —

On voit que les sels de potassium sont, toutes choses égales, légèrement plus accélérateurs.

Ce fait, je l'ai confirmé en opérant avec KOH, NaOH, AzH^3 :

Le plâtre seul a pris en	28 minutes	
+ 1 gr. KOH.....	12	—
+ 1 gr. NaOH.....	14	—
+ 1 gr. AzH^3	25	—

En outre, on peut constater que, pour un sel déterminé, l'action activante est en raison directe du degré d'affinité chimique de l'acide. C'est ainsi que le sulfate est le plus actif et l'iodure le moins. Des expériences, analogues à celles faites avec les bases ont donné pour les acides sulfuriques chlorhydrique et nitrique des résultats confirmatifs :

Plâtre seul, prise en.....	28 minutes	
+ 1 gr. SO^4H^2	11	—
+ 1 gr. HCl	18	—
+ 1 gr. AzO^3H	19	—

Autres agents accélérateurs. — On peut encore classer, parmi les accélérateurs, le phosphate de soude qui, à 1 pour 100, donne une avance à la prise de six minutes ; le sulfate de zinc, une avance de neuf minutes ; le sulfate de fer, de neuf aussi ; le sulfate de cuivre, de six ; le carbonate de potassium, de cinq ; la chaux, de six. Il est enfin un corps, très ordinaire, bon marché, que l'on trouve toujours dans les salles d'opérations et qui a une action activante assez nette : c'est le savon. Il suffit de faire dissoudre un peu de savon dans l'eau qui va servir à gâcher le plâtre et on obtient un mélange susceptible de faire prise en quelques minutes. Ainsi :

Du plâtre seul avec 60 grammes d'eau distillée prend complètement en 25 minutes.

Du plâtre seul avec 60 grammes d'une solution à 0 gr. 50 pour 100 de savon prend complètement en 19 minutes.

Du plâtre seul avec 60 grammes d'une solution à 5 grammes pour 100 de savon prend complètement en 10 minutes.

A première vue, ces résultats peuvent surprendre. Voici cependant quelle paraît être l'explication du phénomène. Le savon en présence de SO^4Ca donne des sels de Ca à acides gras insolubles, et l'acide sulfurique, mis en liberté, produit du SO^4Na^2 . Or, si les oléates, stéarates de calcium insolubles ne paraissent pas plus devoir agir sur la prise que le carbonate de calcium ou la silice, nous avons vu plus haut que le sulfate de sodium est, par contre, un accélérateur énergique. L'action activante du savon est ainsi aisément expliquée.

III. — AGENTS RETARDATEURS

Il est des cas où le chirurgien peut avoir besoin de retarder la prise du plâtre, comme, par exemple, dans la confection d'un appareil plâtré qui doit longuement durer ou encore lorsqu'on lui délivre un plâtre qui, à son avis, prend trop rapidement. Il a un moyen bien simple de prolonger la durée de la prise et que j'ai déjà examiné dans les moyens mécaniques, c'est d'augmenter la quantité d'eau de gâchage, d'employer, par exemple, parties égales de plâtre et d'eau. Il était pourtant intéressant de voir si certains composés n'auraient pas une action retardatrice, tout comme j'ai constaté, au paragraphe précédent, que certains composés tels que le sulfate de potas-

sium ou l'azotate d'ammonium à des doses très faibles apportent une action activante très marquée

Certains auteurs se sont également occupés du retard que certains produits apportent à la prise du plâtre.

Landrin avait constaté que la gomme, la glycérine, la gélatine, la poudre de guimauve ralentissent la prise, en empêchant, disait-il, les cristaux de s'unir instantanément.

Rohland cite parmi les corps retardateurs l'acide borique, le CO^3Na^2 .

Dernièrement, Astruc et Juillet préconisaient les substances mucilagineuses telles que : les poudres de guimauve, de gomme arabique, de gomme adragante, mucilages de salep, de graine de lin. Ils ont obtenu des résultats intéressants à noter. Ainsi :

	0 gr. 50 guimauve + 99 gr. 50 de plâtre.	100 grammes de plâtre seul.
80 grammes d'eau. . . .	75'	26'
70 — . . .	65'	25'
60 — . . .	45'	20'

	1 gr. guimauve + 99 gr. plâtre.	100 grammes de plâtre seul.
100 grammes d'eau. . . .	87'	32'
80 — . . .	72'	26'
70 — . . .	70'	22'

Si la proportion de guimauve était portée à 5 ou 10 pour 100, ils ont noté que la prise complète n'avait lieu que deux ou trois jours après.

De même avec de la gomme arabique, de la gomme adragante, de la poudre de salep, du mucilage de graine

de lin, ils obtenaient avec 100 gr. de substance (plâtre + produit mucilagineux) et 60 gr. eau distillée :

	Prise en minutes
Plâtre seul	20
— + 0,50 pour 100 gomme arabique. . .	21
— + 1 — —	22
— + 0,50 — adragante.	23
— + 1 — —	25
— + 0,50 — poudre de salep.	36
— + 1 — —	50
— + 5 cc. de mucilage de graine de lin. .	22
— + 10 cc. — —	28
— + 15 cc. — —	41

« Les poudres de gomme arabique et de gomme adragante n'ont donc sur la durée de la solidification du plâtre qu'une influence médiocre ; le mucilage de salep et celui de graine de lin produisent, par contre, des effets plus sensibles et plus nets. » Ces auteurs ont constaté, en outre, que la dureté finale de la masse est, toujours, au moins aussi forte que lorsque l'expérience est réalisée avec le plâtre seul.

Dans mes recherches de l'action des impuretés chimiques du plâtre sur sa prise, j'ai pu noter que les carbonates de calcium et de magnésium étaient des retardateurs assez énergiques et que le sulfure de calcium, quoique d'action moins nette, pouvait être classé dans cette catégorie. En outre, en recherchant l'action des composés solubles, il m'a été donné de vérifier que le borax, les silicates alcalins, le carbonate de soude, pour ne citer que ceux-là, ont également une action retardatrice sur la prise du plâtre.

C'est ainsi que j'ai obtenu les résultats suivants avec

99 grammes de plâtre et 60 grammes d'eau distillée, dans laquelle on faisait dissoudre 1 gramme du sel à étudier.

	Prise compl. en minutes	Elévation de la temp.
Plâtre seul.	28	14,7
— + 1 gram. acide borique . .	30	14
— + 1 gram. borax crist. . .	200	11,2

De même avec les silicates alcalins :

	Prise compl. en minutes	Elévation de la temp.
Plâtre seul.	29	13,5
— + 1 gram. SiO_3K^2	39	13,5
— + 1 gram. SiO_3Na^2	95	10,8

Avec le carbonate de sodium :

	Prise compl. en minutes	Elévation de la temp.
Plâtre seul	28	15,2
— + 1 gram. CO_3Na^2	30	15

Reprenant ces expériences avec quelques composés organiques solubles, j'ai eu :

	Prise complète en min.	Elévation de la températ.
Plâtre + 60 gram. eau distillée.	28	14,7
— + 55 cc. eau dist. + 5 cc. sirop simp. . .	35	12,3
— + 55 cc. eau dist. + 5 cc. glycérine. . .	37	13,2

Il faut noter que, parmi tous ces résultats, celui du borax est tout à fait frappant. En effet, il a suffi de 1 gramme pour 100 de ce composé pour retarder la prise de 172 minutes.

Le silicate de sodium, quoique retardateur énergique, ne vient qu'en seconde ligne.

Il restait à trouver un moyen pratique, pour le chirurgien, de retarder la prise d'un plâtre. Comme nous le

disions tout dernièrement avec mon maître M. le professeur Astruc, « lorsqu'il s'agit de confectionner lentement un appareil plâtré, il n'est pas toujours possible d'avoir sous la main de la poudre de guimauve, de la gomme arabique, de la gomme adragante, du salep, ou du mucilage de graine de lin ; il est nécessaire de courir à la pharmacie, d'effectuer un mélange ou une solution, c'est-à-dire des préparations qui font perdre toujours un temps très précieux. Pour pouvoir être pratique, le procédé retardateur doit être facilement et immédiatement applicable en plein travail de fabrication du plâtre ». C'est pour réaliser ces avantages que nous nous sommes particulièrement occupés de l'alcool.

En effet, « lorsqu'on effectue le gâchage du plâtre avec de l'eau de plus en plus alcoolisée, on s'aperçoit que la prise est de plus en plus ralentie ; il suffit de 10 pour 100 d'alcool pour doubler le temps nécessaire de la prise chirurgicale.

» Ainsi avec :

					Prise en minut.
100 gram.	de plâtre	+	60 cc.	eau distillée.	14
—	—	—	—	alcool. à 5 p. 100	22
—	—	—	—	10 p. 100	30
—	—	—	—	20 p. 100	40
—	—	—	—	25 p. 100	60
—	—	—	—	33 p. 100	85 »

Ces résultats sont édifiants. Nous les avons contrôlés et complétés en déterminant la prise totale à l'aide du thermomètre, ainsi que je l'ai fait plusieurs fois au cours de cette étude.

Avec des liquides variables : eau distillée, eau alcoolisée à cinq pour 100, dix pour 100, vingt pour 100, vingt-cinq pour 100, trente-trois pour 100, nous avons obtenu le tableau suivant :

VARIATION DES TEMPS (en minutes)

	VARIATION DES TEMPS (en minutes)																	Elevation totale de température	Durée de la réaction
	Début.	3	6	9	12	15	18	20	22	23	24	25	26	27	28	29	Degr.	Degr.	Minut.
Eau pure.....	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	Degr.	28
Eau alcoolisée 5 p. 100..	12,6	13,1	14,0	15,2	16,8	18,8	21,5	23,5	25,8	26,7	27,6	28,2	28,5	28,6	28,7	28,6	16,1		
— 10 —	13,0	13,1	13,6	14,2	15,0	15,9	16,9	17,9	18,9	19,5	20,2	20,7	21,4	22,1	22,8	23,5			
— 20 —	13,1	13,3	13,6	13,9	14,4	15,0	15,6	16,1	16,7	16,9	17,2	17,5	17,9	18,5	19,1	19,3			
— 25 —	12,6	12,7	12,8	13,0	13,2	13,3	13,5	13,7	13,9							14,5			
— 33 —	12,3	12,4	12,5	12,6			12,8	12,7					12,9						
	12,6																		
Eau alcoolisée 5 p. 100..	30	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40	41	42	43	44	45			
— 10 —	24,1	24,7	25,2	25,5	25,7	25,9	26,0	26,0	25,9								13,1	36	
— 20 —	19,6	19,9	20,4	20,8	21,3	21,8	22,2	22,6	23,0	23,4	23,7	24,0	24,2	24,4	24,5	24,6	11,5	45	
— 25 —			14,7			15,0	15,4	15,4	15,4			13,3	15,9		13,4	16,3			
— 33 —						13,1		13,2	12,8										
Eau alcoolisée 10 p. 100.,	46	47	48	49	51	54	57	60	62	66	69	72	76	80	86	93			
— 20 —	24,6	24,5															7,6	76	
— 25 —	13,5	12,9	16,9	17,0	17,4	17,8	18,3	18,8	19,1	19,6	19,9	20,1	20,2	20,1	15,9	16,4			
— 33 —					13,7	13,0	14,0	14,2	14,3	14,5	13,3	13,4	13,5	13,6	13,8	14,0			
Eau alcoolisée 25 p. 100.,	100	105	108	113	116	120	125	132	140	150	155	160							
— 33 —	16,8	17,0	17,2	17,3	17,4	17,4	17,3										5,1	116	
— —	14,3	14,5	14,6	14,8	14,9	15,1	15,2	15,4	15,6	15,8	15,9	15,8					3,3	155	

Portant sur l'axe des abscisses les temps d'observation, et sur l'axe des ordonnées les degrés marqués par le thermomètre, on avait les courbes suivantes qui indiquent très nettement l'action retardatrice de cet agent.

L'alcool est donc un excellent retardateur de la prise du plâtre. Il se recommande par sa commodité, sa sûreté, et même, peut-on dire, par son asepsie.

IV. — AGENTS SANS ACTION

Il existe toute une série de corps qui n'étant ni accélérateurs ni retardateurs, ou n'apportant à la prise qu'une faible modification, que l'on ne peut les ranger dans l'un des groupes précédents. J'ai préféré en faire une catégorie à part; ils constituent la classe des agents sans action. Tels sont quelques oxydes, la silice, le sulfate de baryte, le sulfure de baryum.

Voici d'ailleurs quelques chiffres avec toujours 99 grammes de plâtre, 1 gramme de produit à essayer et 60 grammes d'eau distillée.

Action de quelques oxydes et de l'ammoniaque :

Plâtre seul.....	28 minutes
+ 1 gramme MnO^2	27 —
+ 1 gramme CuO	28 —
+ 1 gramme $Ba(OH)^2$	29 —
+ 1 gramme AzH^3	28 —

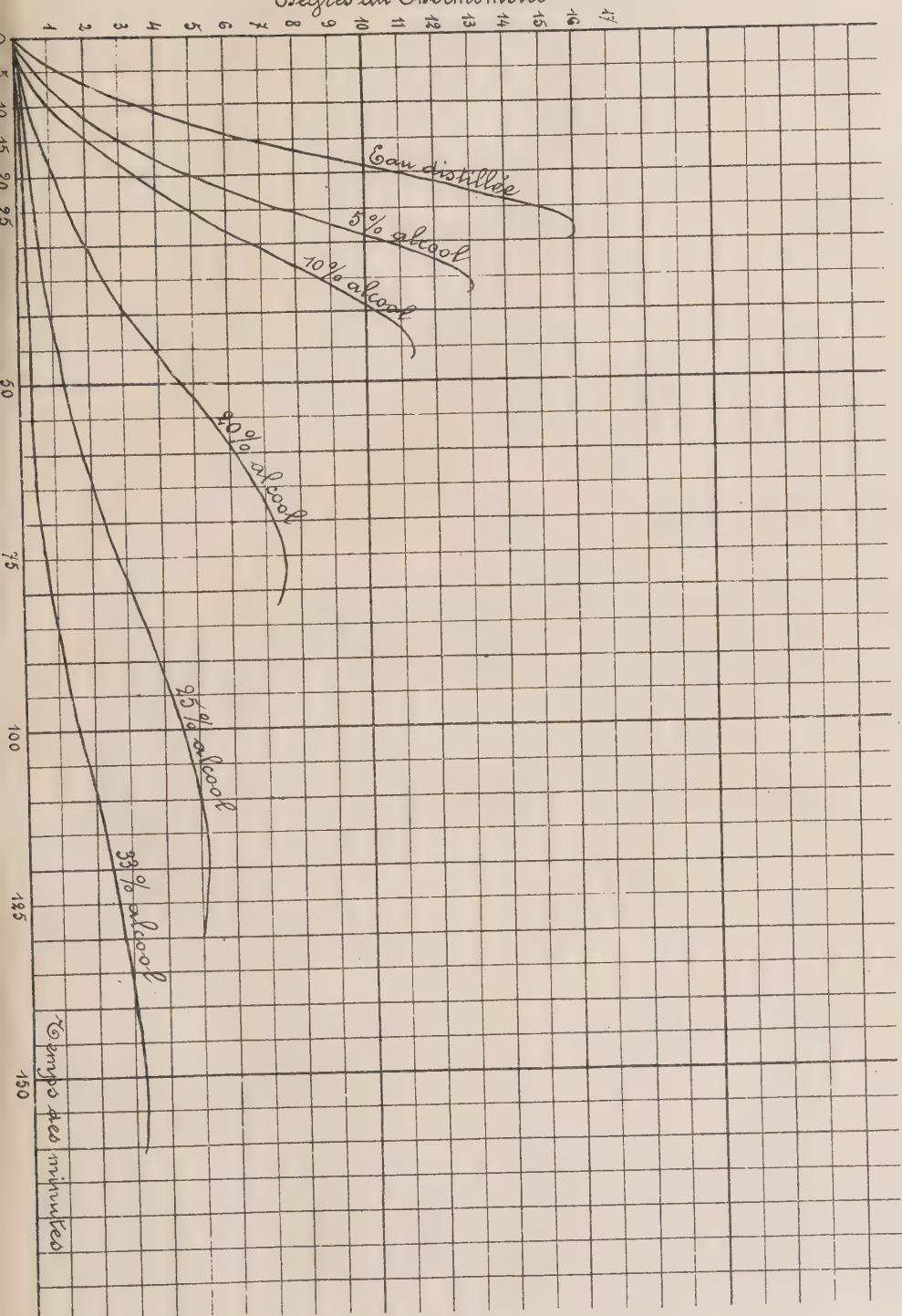
Action de la silice :

Plâtre seul.....	29 minutes
+ 1 gramme SiO^2	29 —
+ 2 grammes SiO^2	30 —
+ 3 grammes SiO^2	31 —

Action du sulfure de baryum :

Plâtre seul.....	30 minutes
1 gramme BaS	30 —

Degrés au Thermomètre



TROISIÈME PARTIE

ESSAI D'EXPLICATION DU MÉCANISME D'ACCÉLÉRATION OU DU RETARD APPORTÉ PAR LES CATALYSEURS CHIMIQUES SUR LA PRISE DU PLÂTRE.

J'ai examiné plus haut les différentes théories émises jusqu'à nos jours sur la prise du plâtre ; on a pu constater qu'un grand nombre d'auteurs s'étaient occupés de cette intéressante question. Par contre, malgré que l'on ait contrôlé à plusieurs reprises l'action activante ou retardatrice de certains composés, on n'a guère essayé d'en donner une explication.

Pourtant Rohland, en 1902, note que l'influence des catalyseurs est due à la pression de solution plus ou moins grande des principes qui s'hydratent dans les solutions de sels considérés. Par conséquent, les matières qui déterminent une augmentation ou une diminution de solubilité de la substance susceptible d'hydratation ont aussi pour résultat d'accélérer ou de ralentir la vitesse d'hydratation. Il ajoute que cette variation de la vitesse d'hydratation dépend non seulement de la nature du corps dissous, mais aussi de la concentration des solutions.

En 1903, ce même auteur indique que certains sulfates susceptibles de s'hydrater et durcir voient leur vitesse de

réaction influencée par la présence de catalyseurs qui réagissent les uns pour accélérer, les autres pour ralentir la réaction. Dans un autre ordre d'idées, d'autres auteurs, Fleischer, Haver Droeze, Lunge, Cohn, Orloff, Cloez, Anselme signalent que la solubilité du SO^+Ca est augmentée par NaCl , AzH^+Cl , KCl et quelques autres sels solubles.

J'ai voulu voir une relation entre cette solubilité du SO^+Ca augmentée ou diminuée par certains catalyseurs et l'accélération ou le retard que ces mêmes agents apportent à la durée de la prise du plâtre. Reprenant les expériences de Cloez sur l'observation de la marche de la prise du plâtre à l'aide du thermomètre, j'ai pu obtenir des résultats intéressants. Cet auteur a constaté que, lorsqu'on verse du plâtre *anhydre* dans une certaine quantité d'eau, la température s'élève brusquement au-dessus de la température initiale de quelques degrés, puis baisse lentement, reste stationnaire et enfin monte de nouveau pour atteindre un degré maxima, puis redescend. Il ajoute que cette série de phénomènes est absolument indépendante de la quantité d'eau qui a servi au gâchage et qu'il l'a observée en employant pour 100 gr. de plâtre, soit 50, 100 ou même 150 grammes d'eau.

L'interprétation qu'il donne de la courbe, obtenue en portant en abscisses les temps d'observation et en ordonnées l'excès de la température actuelle sur la température initiale, est satisfaisante. La première et brusque élévation de température correspondrait à un phénomène chimique : l'hydratation du plâtre. La seconde phase, l'abaissement notable de la température, indiquerait un phénomène d'ordre physique : la dissolution du sulfate de calcium préalablement hydraté dans la première phase.

Il a soin d'ajouter que ce temps de la dissolution n'est pas un simple refroidissement comme on serait tenté

de le croire tout d'abord, car, s'il en était ainsi, cette partie de la courbe aurait vers l'origine une tangente parallèle à celle de la véritable courbe de refroidissement obtenue lorsque la masse a atteint le second maximum de température ; or, il n'en est rien. La chute de température dans cette seconde phase est beaucoup plus brusque que dans le refroidissement.

Pendant tout ce temps-là, le plâtre n'a pas fait prise ; il donne, si l'on n'avait pas le thermomètre pour guide, la sensation d'un corps inerte. Puis, tout à coup, quand la tangente à la courbe devient horizontale, la masse s'épaissit et la température monte peu à peu : ce dernier phénomène ne peut s'expliquer que par la prise en masse d'une dissolution sursaturée.

Il est bon d'ajouter que cette série de phénomènes ne peut bien s'observer qu'avec du plâtre déshydraté. En répétant ces expériences et opérant identiquement avec un plâtre déshydraté gâché avec de l'eau distillée, puis avec des solutions salines, si j'obtenais une augmentation ou une diminution de la solubilité du plâtre, c'est-à-dire si j'observais sur la courbe de la solution saline une phase de dissolution plus rapide ou plus lente, je prouvais expérimentalement que tout catalyseur susceptible d'augmenter ou de retarder la solubilité du plâtre augmentait ou diminuait la durée de la prise.

Mon opinion a été confirmée. Gâchant en même temps 50 grammes de plâtre déshydraté à la température de 165° pendant deux heures, avec 50 grammes d'eau distillée, puis cette même quantité de plâtre identiquement déshydraté avec 50 grammes d'une solution de SO_4K^2 à 1 pour 100, et observant le phénomène de la prise dans les deux cas, et en même temps, en notant la température toutes les minutes, j'ai obtenu les résultats indiqués dans les deux premières colonnes du tableau suivant.

VARIATION DES TEMPS (en minutes)

TABLEAU I		VARIATION DES TEMPS (en minutes)																																				
Début.																																						
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	25	27	30	31	32	34											
Plâtre seul. (Degrés).....	16,1	23,7	23,6	23,3	23	22,7	22,6	22,5	22,4	22,3	22,2	22,3	22,3	22,4	22,4	22,5						23,2	24,2	24,7	25,2	25,3	25,2	25,1										
	SO+K ² I gr. 0/0 (Degrés).....	16,2	24,3	23,8	23,5	23,3	23,2	23,2	23,4		24,8						28,5	28,9	29	29	28,8																	

VARIATION DES TEMPS (en minutes)

TABLEAU II		Début.																
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17
Plâtre seul. (Degrés).	15,8	24,5	24,4	24,3	24	23,7	23,3	23,1	22,8	22,6	22,4	22,3	22,2	22,1	22,1	22,2	22	22
Alcool 5 0/0. —	15,8	23,9	23,7	23,1	22,9	22,7	22,4	22,3	22,1	22	21,8	21,7	21,7	21,7	21,6	21,5	21,5	21,4

VARIATION DES TEMPS (en minutes)

TABLEAU II (suite)																		
		18	19	20	21	22	23	25	28	30	33	35	38	40	41	43	45	47
Plâtre seul. (Degrés).	22	22,1	22,1					22,6		23,4		24,5	24,9	24,9	24,8			
Alcool 5 0/0. —	21,4	21,4	21,4	21,3	21,4	21,4	21,4	21,5	21,7		22,2		22,7		23	23	23,1	23

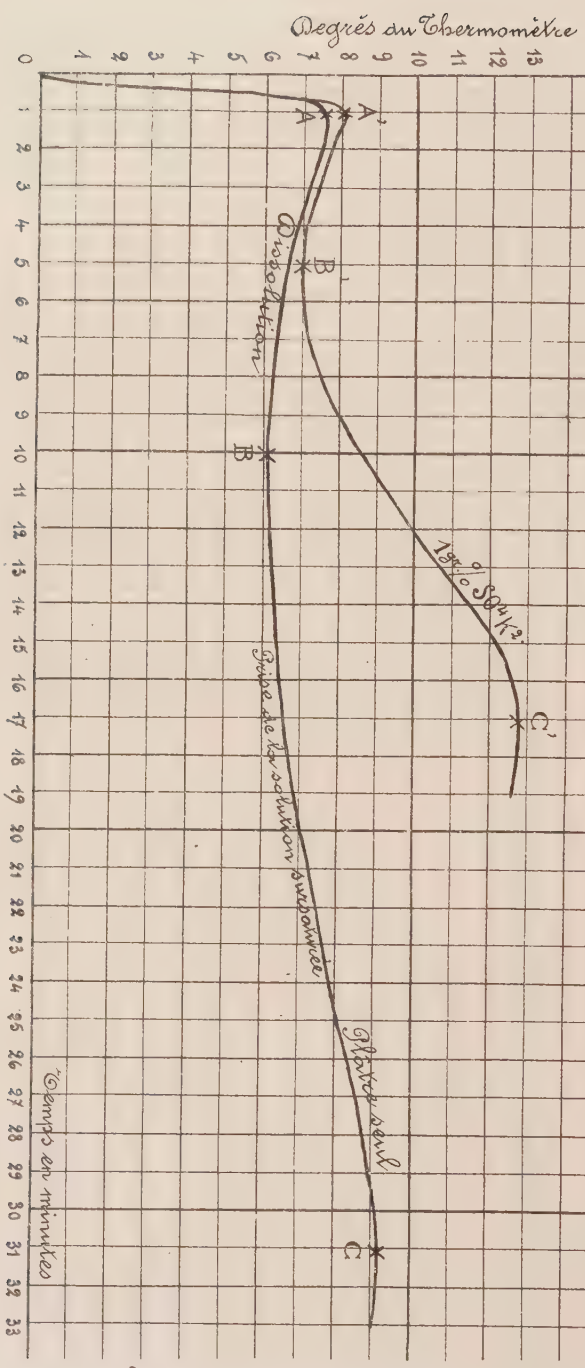
Si, comme l'a fait Cloez, nous traçons la courbe correspondante, on peut voir que non seulement la solubilité du plâtre est plus rapide avec la solution saline, mais encore que la prise en masse de la solution sursaturée est singulièrement activée. (Voir la courbe de l'accélération à la page suivante.)

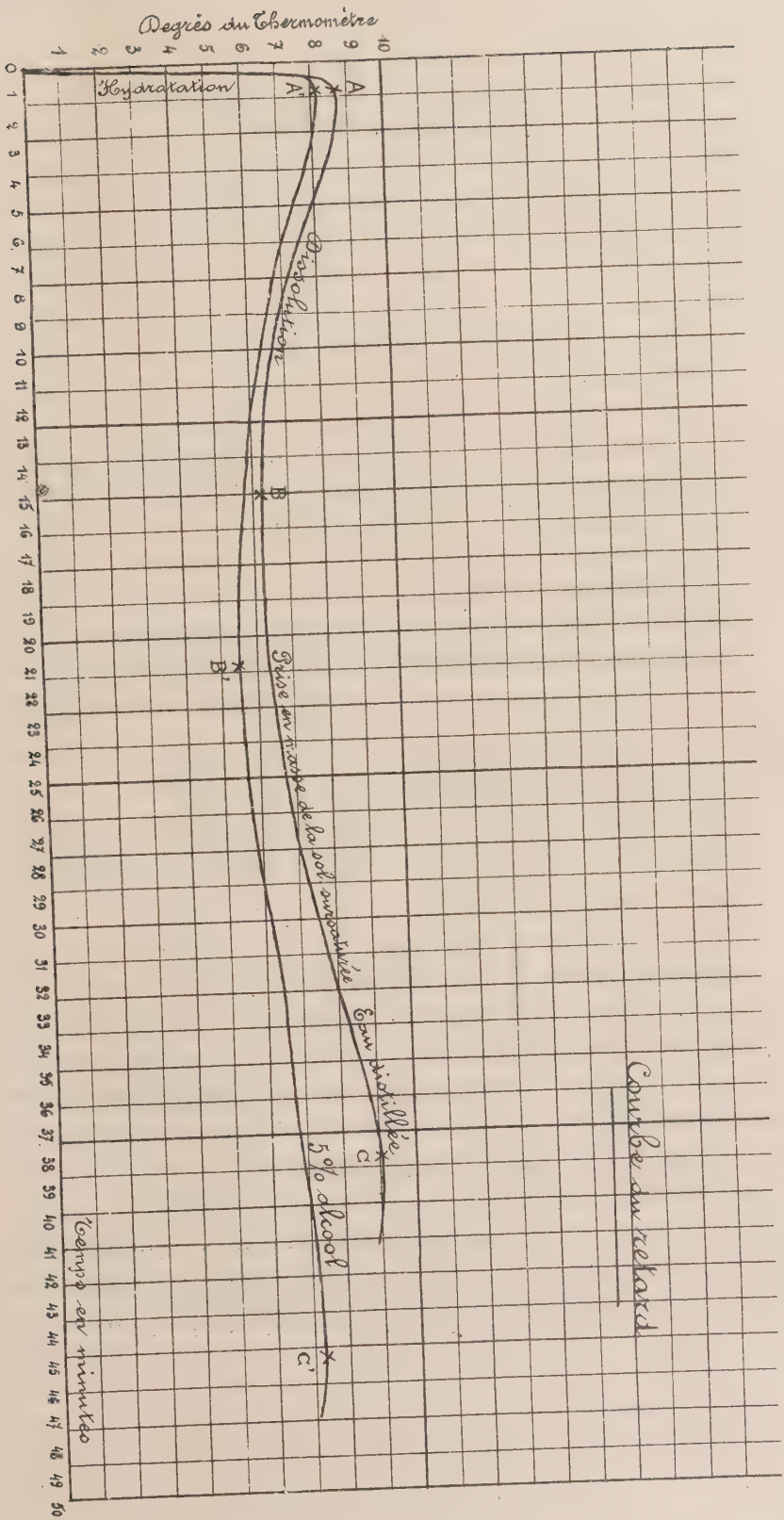
Il me restait à démontrer qu'avec les agents retardateurs, j'obtiendrais une série de phénomènes ralentis. Opérant comme précédemment, mais en remplaçant la solution saline par de l'eau alcoolisée à cinq pour 100, j'ai pu noter les chiffres indiqués dans les dernières colonnes du tableau précédent.

D'où l'on peut tracer la courbe du retard. (Voir page 75.)

De ces chiffres et de ces courbes on peut conclure que : *tout agent susceptible de modifier la solubilité du plâtre, modifie également sa prise, et que les catalyseurs qui augmentent sa solubilité accélèrent sa prise ; au contraire, ceux qui retardent la dissolution du SO^3Ca donnent une prise plus lente.*

Courbe de l'accélération





CONCLUSIONS

Sans revenir sur les diverses conclusions déjà énumérées dans le cours de ce travail, je rappellerai ici les idées générales qui s'en dégagent.

1° Dans une première partie, j'ai montré, par l'analyse de divers plâtres, que ceux employés pour l'usage chirurgical sont généralement des produits purs ; les impuretés révélés par l'analyse ne s'y trouvent qu'à l'état de traces.

2° a) La prise du plâtre, étudiée dans la deuxième partie, est nettement influencée par la quantité d'eau mise en œuvre, par la durée du gâchage, par le degré de cuisson du gypse ; l'action de la température ambiante est de peu d'importance.

b) Les impuretés contenues normalement dans le plâtre chirurgical sont en trop petite quantité pour avoir une influence sur la prise ; toutefois, si la proportion de ces impuretés augmentait, la durée de la prise pourrait être modifiée spécialement par certaines d'entre elles (SO^4Mg — SO^4Na^2) ; d'autres auraient peu ou pas d'action (COO^3Ca — C^3Mg — CaS — SiO^2).

c) Parmi les agents accélérateurs de la prise du plâtre, il est curieux de constater que les divers éléments électronégatifs n'ont pas une action identique : pour une même base, les sels à acide plus fort sont ceux qui ont le plus

d'activité. Les éléments électropositifs eux-mêmes donnent lieu à une observation identique, la base la plus forte communiquant au sel une action accélératrice plus énergique. L'action particulière du savon a été également expliquée.

d) Quant aux agents retardateurs, ils sont constitués tout aussi bien par des corps solubles minéraux (SiO^3K^2 , CO^3Na^2 , $\text{AsO}^4\text{Na}^2\text{H}$) et organiques (sucre, glycérine), que par des corps insolubles (CO^3Mg , CO^3Ca , CaS), et enfin par des corps mucilagineux.

Au point de vue pratique, l'alcool est le meilleur agent à conseiller au chirurgien.

3° Enfin, dans une troisième partie, j'ai essayé d'expliquer l'action retardatrice ou accélératrice des corps ci-dessus en montrant l'influence qu'exerçaient ces divers catalyseurs sur la solubilité du plâtre lors de son gâchage et dans le phénomène de la prise.

Ainsi, ce travail étend et complète les expériences pharmaceutiques antérieures de MM. Astruc et Juillet et celles que j'ai déjà publiées sur la question, soit seul, soit en collaboration avec M. Astruc.

VU BON A IMPRIMER :

Montpellier, le 3 avril 1916.
Le Président de la thèse,
F. JADIN.

Vu :

Montpellier, le 3 avril 1916.
Le Directeur de l'Ecole,
G. MASSOL.

Vu et permis d'imprimer :

Montpellier, le 3 avril 1916.

Pour le Recteur :

Le Vice-Président du Conseil de l'Université,
G. MASSOL.

BIBLIOGRAPHIE

- ANSELME (A.). — Solubilité du SO^*Ca hydraté dans les solutions de sel marin. (B. S. Ch., t. XXIX, p. 372, 1903.)
- ANTHON (M.-F.). — Sur l'absorption du gypse par le noir animal. (Dingl. polytech. Jour., t. CCXIII, p. 159, 1874.)
- ASTRUC (A.) et JUILLET (A.). — Le gâchage et la prise du plâtre. (Journal de Pharmacie et de Chimie, 7^e série, t. IX, p. 5, 1914.)
- ASTRUC (A.) et CANALS (E.). — Influence de l'alcool dans la prise du plâtre. (Journal de Pharmacie et de Chimie, 7^e série, t. XIII, p. 214, 1916.)
- BOUSSINGAULT (M.). — Action décomposante d'une haute température sur quelques sulfates. (C. R., t. LXIV, p. 1159, 1867.)
- BRANDENBURG. — Dosage de la chaux libre dans les ciments. (Chem. Zeit., t. XXXIII, p. 880. B. S. Ch., t. XVIII, p. 472.)
- CANALS (E.). — L'eau hygroscopique et l'eau totale du plâtre. (Journal de Pharmacie et Chimie, 7^e série, t. XI, 1915, p. 118.)
- Les sulfates de magnésie et de soude dans le plâtre. (Journal de Pharmacie et de Chimie, 7^e série, t. XI, 1915, p. 286.)
- CANALS (E.) et ASTRUC (A.). — Influence de l'alcool dans la prise du plâtre. (Journal de Pharmacie et de Chimie, 7^e série, t. XIII, p. 214, 1916.)
- CANDLOT (E.). — Ciments et chaux hydrauliques. (Paris, Baudry, 2^e édition, 1898.)
- CAVAZZI (A.). — Observations et propositions relativement aux essais chimiques du gypse. (Gazz. chim. ital., t. XLIII, p. 71, 1912.)
- Le sulfate de chaux gélatineux et la prise du gypse. (Gazz. chim. ital., t. XLII, p. 626, 1913.)

- CHURCH (M.). — Solubilité du sulfate de chaux. (Laboratory, septembre 1867, p. 418.)
- CLOEZ (Ch.). — Recherches sur le plâtre. Cuisson du gypse. (B. S. Ch., t. XXIX, p. 169, 1903.)
- Recherches sur le plâtre. Prise du plâtre (B. S. Ch., t. XXIX, p. 171, 1903.)
- Sur la solubilité du gypse dans les dissolutions de sel marin. (B. S. Ch., t. XXIX, p. 167, 1903.)
- COHEN (S.). — Sur la solubilité du gypse dans les solutions de sels ammoniacaux. (J. f. pr. Ch., t. XXXV, p. 43, 1887 ; B. S. Ch., 1887.)
- COSSA (M.). — Action d'une solution de gypse sur les roches. (Gazz. chim. ital., t. III, p. 135, 1873.)
- DAVIS (W.-A.). — Nature des transformations qui ont lieu dans la production et l'emploi du plâtre de Paris. (Chim. ind., t. XXVI, p. 727, 1907 ; B. S. Ch., 1907.)
- DENNSTEDT. — Sur le durcissement du plâtre. (D. Ch. G., t. XXIV, p. 2557, 1892.)
- DITTE (A.). — Action du sulfate de calcium sur les sulfates alcalins. (C. R., t. LXXXIV, p. 260.)
- Action du sulfate de chaux sur quelques sels haloïdes alcalins. (C. R., t. CXXVI, p. 694.)
- ERLENMEYER (E.). — Sur quelques propriétés des phosphates calciques et du sulfate calcique. (B. S. Ch., 1874.)
- FASSBENDER (R.). — Sur quelques sels doubles formés par le SO^4Ca . (Deuts. Chim. Gesel., 1877 ; B. S. Ch., 1877.)
- Sur les sels doubles formés par le sulfate de calcium. (Deuts. Chim. Gesel., t. XI, p. 1968, 1879 ; B. S. Ch., 1879.)
- FLEISCHER (E.). — Action du gypse sur le CO^3Mg en présence de sel marin. (J. für Prack. Chim., t. VI, p. 273, 1872 ; B. S. Ch., 1872.)
- FORCRAND (DE). — Constantes thermiques et constitution du SO^4Ca hydraté. (B. S. Ch., t. XXXV, p. 708, 1906.)
- FRANCK et CAMERON. — Solubilité du gypse dans les solutions aqueuses de chlorure de sodium. (Phys. Ch., t. V, p. 556, 1901.)
- FRED SCHOTT (M.). — Note sur les propriétés hydrauliques du gypse calciné. (Ding. Poly. Jour., t. CCII, p. 355 ; B. S. Ch., 1871.)

- FRED SCHOTT (M.). — Deuxième note sur les propriétés hydrauliques gypse du calciné. (Poly. Journ., t. CCII, p. 355 ; B. S. Ch., 1871.)
- GORGEU (A.). — Production artificielle du gypse. (B. S. Ch., t. XVII, p. 8, 1894.)
- HAYER DROEZE. — I. Solubilité du SO^4Ca dans les solutions salines. (Deuts. Ch. Ges., X, p. 330 ; B. S. Ch., 1877.)
- II. Solubilité du gypse dans l'eau et dans quelques solutions salines. (Deuts. Ch. Ges., X, p. 330 ; B. S. Ch., 1877.)
- JAGNAUX. — Analyse chimique des substances commerciales minérales et organiques, Paris, 1897.
- J'ANS. — Quelques remarques sur le travail intitulé : Formation du gypse d'Estrich dans les appareils à colonne d'une fabrication de soude à l'ammoniaque. (Zeit. f. ang. Ch., t. XX, p. 361 ; B. S. Ch., 1907.)
- JENKINS (E.-H.). — Sur l'absorption du gaz ammoniac par le SO^4Ca . (Jour. f. pra. Ch. ; B. S. Ch., 1876.)
- JULHE (M.). — Nouveau procédé pour durcir le plâtre. (C. R., t. C., p. 797, 1885.)
- LACROIX (A.). — Sur la formation d'anhydrite par calcination du gypse à haute température. (C. R., t. CXXXVI, p. 553, 1898.)
- Sur le sulfate anhydre de calcium produit par la déshydratation du gypse. (C. R., t. CXXXVI, p. 360, 1898.)
- LANDRIN (Ed.). — Déshydratation du plâtre. (C. R., t. LXXIX, p. 384, 1874.)
- Alunage du plâtre. (C. R., t. LXXIX, p. 384, 1874.)
- Causes qui modifient la prise du plâtre. (C. R., t. LXXIX, p. 384, 1874.)
- Causes qui activent la prise du plâtre. (C. R., t. LXXIX, p. 384, 1874.)
- Influence de la chaux. (C. R., t. LXXIX, p. 384, 1874.)
- Sur la cuisson du plâtre et sur la fabrication des plâtres à prise lente. (C. R., t. LXXXVII, p. 245.)
- LAVOISIER. — Œuvres complètes.
- LE CHATELIER. — Composition du plâtre cuit. (B. S. Ch., t. XL, p. 49.)
- Recherches sur la prise du plâtre. (B. S. Ch., t. XXXIX, p. 561.)
- LEDUC (E.) et PELLET (M.). — Influence de la température de déshydratation de l'albâtre sur la prise du plâtre obtenu.

- LUNGE (G.). — Sur la solubilité du SO^4Ca dans des dissolutions de NaCl , CaCl_2 , HCl . (Ch. Ind., t. VIII, p. 3, 1885.)
- MARIGNAC (M.). — I. Sur la solubilité du SO^4Ca et sur l'état de sursaturation de ses solutions, (Ann. de chimie et de physique, t. I, p. 75, 1874.)
- II. Sur la solubilité du SO^4Ca et sur l'état de sursaturation de ses solutions. (Ann. de chimie et de physique, t. I, p. 275, 1874.)
- MAYNARD. — Dosage de la chaux libre dans les ciments. (B. S. Ch., t. XXVII, p. 293, 1902.)
- MELCHER. — Solubilité du SO^4Ca à haute température. (B. S. Ch., t. X, p. 74, 1911.)
- MOYE (A.). — Sur le gypse. (Ch. Zeit., t. XXX, p. 544, 1906.)
- ORLOFF (N.-A.). — Sur la solubilité du SO^4Ca en présence des chlorures métalliques. (Journ. Soc. phys. chim. R., t. XXXIV, p. 949 ; B. S. Ch., 1902.)
- PAHLITZINE. — Sur le sulfate de calcium semi-hydraté. (Soc. phys. chim. R., t. IV, 1893 ; B. S. Ch.)
- POTILITZINE. — Sur la structure du sulfate de calcium et de ses hydrates. (Journ. Soc. phys. ch. R., t. XXVII, p. 265, 1896 ; B. S. Ch.)
- RIGBY. — Sulfate de chaux dans le ciment et procédé direct de calcination. (Moniteur scientifique, p. 955, 1891.)
- ROHLAND (P.). — Action retardatrice de quelques sels sur la solidification de la chaux, du ciment de Portland et du plâtre. (D. Ch. G. t. XXIII, p. 2831 ; B. S. Ch., 1900.)
- Sur les causes de l'influence de la vitesse d'hydratation de quelques réactions inorganiques par les catalyseurs positifs et négatifs. (Zeit. anorg. Ch., t. XXXI, p. 437 ; B. S. Ch., 1902.)
- Sur la marche de l'hydratation et du durcissement de quelques sulfates. (Zeit. anorg. Ch., t. XXXV, p. 201 ; B. S. Ch. 1903.)
- Sur l'aptitude à entrer en réaction du SO^4Ca en milieu colloïdal. (Zeit. anorg. Ch., t. XL.)
- Sur la formation et la nature du gypse rencontré dans les appareils à colonne d'une fabrique de soude à l'ammoniaque. (Zeit. f. anorg. Chim., t. XIX, p. 1845 ; B. S. Ch., 1906.)

- ROHLAND (P.). — Sur le gypse d'Estrich. (Zeit. f. ang. Chem., t. XXI, p. 245 ; B. S. Ch., 1908.)
- Nouvelle préparation de la deuxième modification anhydre du SO^4Ca . (Zeit. anorg. Chem., t. LXV, p. 205 ; B. S. Ch., 1909.)
- Modifications anhydres de SO^4Ca . (B. S. Ch., t. VIII, p. 1361, 1910.)
- SCHUTZ (C.). — Sur les sulfates acides et suracides. (Pogg. Ann. t. CXXXVIII, p. 137 ; B. S. Ch., 1868.)
- SHENSTONE (W.-A.) et CUNDALL (J.-I.). — Influence de la température sur la composition et la solubilité du SO^4Ca hydraté. (Chem. Soc., t. LIII, p. 544, 1888.)
- STRUVE (H.). — Sur le sulfate calcio-potassique. (Zeit. f. Ch., t. V, p. 223 ; B. S. Ch., 1869.)
- Action de l'acide sulfurique sur les sulfates de chaux, de baryte, de strontiane et de plomb. (Zeit. f. an. Ch., t. IX, p. 34 ; B. S. Ch., 1870.)
- VAN T'HOFF (J.-H.), ARMSTRONG, HINRICHSSEN, WEIGERT et JUST. — Gypse et anhydrite. (Zeit. Phys. Ch., t. XLV, p. 257 ; B. S. ch., 1903.)
- VAN T'HOFF (J.-H.). — Appareil pour l'essai du gypse. (Zeit. Phys. Ch., t. LXX, p. 146 ; B. S. Ch., 1910.)
- ZULKOWSKI. — Prise du plâtre. (J. Soc. Chem. ind., t. XXII, p. 349, 1899.)
- ZUNINO (V.). — Déshydratation de la sélénite et hydratation de l'anhydrite. (Gazz. chim. ital., t. XXX, p. 333, 1900.)
-

TABLE DES MATIÈRES

	PAGES
INTRODUCTION.....	9

PREMIÈRE PARTIE

QUELQUES POINTS DE L'ANALYSE CHIMIQUE DES PLÂTRES COMMERCIAUX

CHAPITRE PREMIER. — EXPOSÉ DE LA QUESTION	13
CHAPITRE II. — RECHERCHES ANALYTIQUES.....	15
a) Eau hygroscopique du plâtre.....	15
b) Eau totale.....	21
c) Les sulfates de Mg et Na.....	27
d) Carbonates et sulfures.....	30

DEUXIÈME PARTIE

PRISE DU PLÂTRE

CHAPITRE PREMIER. — HISTORIQUE	35
CHAPITRE II. — RECHERCHES PERSONNELLES SUR QUELQUES MOYENS DE MODIFIER LA DURÉE DE LA PRISE DU PLÂTRE.....	42
a) Moyens mécaniques et physiques.....	44
Eau de gâchage	45
Durée du gâchage	47
Température ambiante.....	48
Degré de cuisson et d'hydratation du plâtre.....	49

b) Moyens chimiques.....	51
Action des impuretés du plâtre.....	51
Agents accélérateurs.....	55
Agents retardateurs.....	60

、 TROISIÈME PARTIE

ESSAI D'EXPLICATION DE L'ACCÉLÉRATION OU DU RETARD APPORTÉ PAR LES CATALYSEURS A LA DURÉE DE LA PRISE DU PLÂTRE.....	69
CONCLUSIONS.....	76
